# ZEITSCHRIFT
FÜR
# PHYSIKALISCHE CHEMIE
## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BEKKEDAHL-Boulder, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MILLERSCHOTKIR-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

119. BAND, 5. HEFT

MIT 10 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1926

Ausgegeben am 28. März 1926
Printed in Germany

# Inhalt.


Seite

*Anton Strobel* und *Moritz Zeidner*, Zur Synthese der Acetale des Pentaerythrits 305

*F. H. Biesenfeld* und *H. v. Gönczöll*, Über die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme. (Mit 1 Figur im Text) . . . . . 319

*Alfred Stock* und *Gerhard Ritter*, Gefrierpunktsbestimmungen mit der Schwebemage. I. Verschiedene Wageformen, ihre Leistungsfähigkeit und Herstellung. (Mit 11 Figuren im Text) . . . . . 333

*L. Strum*, Zur Stabilität der Atomkerne. (Mit 3 Figuren im Text) . . . . . 368

*K. F. Herzfeld*, Über den Verlauf von Reaktionen zwischen einem gelösten Stoff und von ihm durchdrungenen Kolloidteilchen . . . . . 377


## Bücherschau.


J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie. Dritte Aufl. I. Band . . . . . 382

Walther A. Roth, Grundriß der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Chemie und Technologie. . . . . 383

O. Arrhenius, Kalkalter, Bodenanalysen und Pflanzenwachstum . . . . . 384

H. Winter, Die Seide; Bronnstein, W. Münder, Die Fleckigen Haarseile . . . . . 384


## Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke unentgeltlich, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abdrücke gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzusenden.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bestimmten Blättern erbeten. Zeichnungen für etwaige, lediglich einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturangaben ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskripten nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 4 Goldmark pro Druckbogen.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen übersteigt, sowie solche, deren Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größeren Herstellungsdauer den Satzes später erscheinen. Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind gefälligst an die Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, Markgrafenstr. 4—6 zu senden.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Hannover, Tristanstr. 28.

# Zur Hydrolyse der Acetale des Pentaerythrits.

Von

**Anton Skrabal und Maria Zlatewa.**

(Eingegangen am 14. 12. 25.)

Die Dynamik des Acetalisierungsgleichgewichts mit 1, 2-Diolen als Alkoholkomponente und Aceton als Aldehydkomponente hat vor kurzem P. H. Hermans[1]) mit Salzsäure als Katalysator untersucht. Bei konstanter Konzentration von Aceton und Wasser verlief die Reaktion als ein einfacher monomolekularer Vorgang mit Gegenwirkung, ein Ergebnis, das mit den Messungen von M. Delépine[2]) an einwertigen Alkoholen in bester Übereinstimmung steht.

Gegenstand unserer Arbeit ist die sauere Hydrolyse der Acetale des vierwertigen Alkohols Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$, die als eine Stufenreaktion verlaufen muss. Die Arbeit wurde vornehmlich in Hinblick auf die viel untersuchte Stufenverseifung der Ester zweiwertiger Carbonsäuren und zweiwertiger Alkohole unternommen und ist gleichzeitig eine weit ausholende Vorarbeit zur Klärung der Triglyceridverseifung. Zur Vereinfachung wurde Pentaerythrit[3]) als mehrwertiger Alkohol gewählt, weil die Hydrolyse seines Diacetals über ein einziges Monacetal als Zwischenstoff verläuft.

Bezeichnet $RR'CO$ einen Aldehyd oder ein Keton, so lautet das Stufenschema:

$$RR'C\begin{matrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-O\end{matrix}>CRR' + H_2O \xrightarrow{k_1} RR'CO + RR'C\begin{matrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{matrix}>C(CH_2OH)_2$$

$$RR'C\begin{matrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{matrix}>C(CH_2OH)_2 + H_2O \xrightarrow{k_2} RR'CO + C(CH_2OH)_4.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 337 (1924).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [7] **23**, 378 und 482 (1901).

[3]) Eine Veröffentlichung über die Kinetik der Verseifung seines Acetats erfolgt ungefähr gleichzeitig.

Wir haben die Pentaerythritacetale folgender Aldehyde (Ketone) untersucht: Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Isobutylaldehyd und Aceton. In der Literatur sind nur einzelne dieser Acetale beschrieben.

### Pentaerythritdiformal.

M. Schulz und B. Tollens[1]) haben dieses Formal aus Pentaerythrit, Formalinlösung und Salzsäure hergestellt. Wir haben die Ausbeute durch Anwendung von Trioxymethylen und wenig Salzsäure wesentlich verbessert. Es wurden 13·6 g Pentaerythrit und 7 g Trioxymethylen mit 1 $cm^3$ konzentrierter Salzsäure am Wasserbad unter Rückfluss durch vier Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierte durch Reiben mit einem Glasstab das ganze Reaktionsprodukt aus, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser 12 g Reinprodukt vom Schmelzpunkt 50° ergab, entsprechend 75% Ausbeute.

Das Formal ist ein sehr beständiger Stoff. Seine Stabilität dokumentierte sich auch in der ungeheuren Langsamkeit seiner Hydrolyse. Um messbare Verseifung zu erzielen, musste zu 1 norm. Salzsäure als Katalysator gegriffen werden.

Die Hydrolyse wurde in wässerigem Medium bei 25° gemessen. Am Kopf der Versuche befindet sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Grammformelgewichten pro Liter, die Zeitdifferenz $(t_2 - t_1)$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen in Minuten angegeben. Die Umsatzvariable $x$ ist der gebildete Aldehyd in Molen pro Liter. Zur Bestimmung des Formaldehyds wurden 50 $cm^3$ Probe mit starker Natronlauge versetzt, wodurch die Hydrolyse zum Stillstand kam und mit 0·1 norm. $HCl$ neutralisiert. Zur neutralen Lösung wurde eine gemessene Menge Natriumbisulfit gefügt, und nach 15 Minuten der Überschuss an Bisulfit mit Jod titriert[2]).

Die Konstante $k'$ ist der mit gemeinen Logarithmen berechnete Koeffizient erster Ordnung:

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} .$$

Die „Konstante" wurde sowohl nach Molekülen ($k'_m$), wie nach Äquivalenten ($k'_{ae}$) berechnet. Aus beiden Konstanten wurde $k_1$ und $k_2$ der Stufenfolge nach R. Wegscheider[3]) ermittelt.

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 1892 (1894) und Ann. d. Chemie **289**, 20 (1896).

[2]) M. Ripper, Monatsh. f. Chemie **21**, 1079 (1900).

[3]) Monatsh. f. Chemie **36**, 471 (1915). Siehe auch A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. f. Chemie **41**, 374 (1920).

Tabelle 1. 0·1 $C(C_2H_4O_2CH_2)_2 + 1·063\ HCl$.

| $t_2 - t_1$ | $x$ | $(a-x)_m$ | $10^6\, k'_m$ | $(a-x)_{ae}$ | $10^6\, k'_{ae}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| — | 0·00322 | 0·09678 | — | 0·19678 | — |
| 21360 | 0·00745 | 0·09255 | 0·91 | 0·19255 | 0·45 |
| 20500 | 0·01265 | 0·08735 | 1·22 | 0·18735 | 0·58 |
| 20000 | 0·01839 | 0·08161 | 1·47 | 0·18161 | 0·67 |
| 29130 | 0·02557 | 0·07443 | 1·37 | 0·17443 | 0·60 |
| 21420 | 0·03076 | 0·06924 | 1·47 | 0·16924 | 0·61 |

Aus der Einschliessung $k_m > k_1 \geqq 2\, k_{ae}$ folgt für die auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure bezogene erste Konstante der Stufenfolge:

$$k_1 = \frac{0·9 \cdot 10^{-6} \cdot 2·303}{1·063} = 1·95 \cdot 10^{-6}.$$

Das ist ungefähr die gleiche Grössenordnung wie die der Hydrolyse des Äthyläthers zu Äthylalkohol[1]). Das Pentaerythritformal ist demgemäss ein ebenso stabiler Stoff wie der gewöhnliche Äther. Bezieht man die Hydrolysegeschwindigkeit auf einen Äthersauerstoff, so sind die beiden Geschwindigkeiten $0·5 \cdot 10^{-6}$ bzw. $0·6 \cdot 10^{-6}$, also innerhalb der Messfehler identisch.

Zur Berechnung von $k_2$ reicht der Versuch nicht aus. Die Werte von $k_{ae}$ steigen zu Anfang der Reaktion, später scheinen sie zu fallen. Das Gefälle kann ebensowohl in Versuchsfehlern (Verflüchtigung von $CH_2O$ während der langen Reaktionsdauer von vielen Wochen) wie in einer Umkehrbarkeit der Reaktion seine Ursache haben. Aus dem anfänglichen Anstieg kann aber mit einiger Wahrscheinlichkeit auf $k_2 > 0·5\, k_1$ und somit auf $k_2 > 1 \cdot 10^{-6}$ geschlossen werden. Das ist um so bemerkenswerter, als bei den Diestern bisher immer $k_2 \leqq 0·5\, k_1$ gefunden wurde.

## Pentaerythritdiacetal.

Durch den Rückflusskühler eines Kolbens, in welchem sich 13·6 g feinpulverisierten Pentaerythrits und 9·5 g Acetaldehyd befanden, liess man 1 cm³ konzentrierte Salzsäure zufliessen. Nach Mässigung der anfänglich sehr heftigen Reaktion durch Kühlung wurde die Acetalisierung durch allmähliches Erwärmen am Wasserbade zu Ende geführt. Der ölige Inhalt des Kolbens wurde in eine Schale gegossen, wo er durch Impfen mit Kristallen der vorhergehenden Erzeugung zur Kri-

[1]) A. Skrabal und H. Airoldi, Monatsh. f. Chemie **45**, 13 (1924).

stallisation gebracht wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Äther schmolzen die Kristalle bei 45°. Die Mikroelementaranalyse[1]) ergab:

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gef. . . . . | 57·46 | 8·72 |
| Ber. für $C_9H_{16}O_4$ | 57·40 | 8·57 |

Wegen der leichten Flüchtigkeit des Acetaldehyds wurde bei den Messungen die Acetalkonzentration gering und das Tempo der Reaktion rasch gewählt. Die wie vorhin durchgeführte Analyse wurde in 100 cm³ vorgenommen.

Tabelle 2. 0·01 $C_9H_{16}O_4$ + 0·5283 $HCl$.

| $t_2 - t_1$ | $x$ | $10^3\, k'_m$ | $10^3\, k'_{ac}$ |
|---|---|---|---|
| — | 0·00081 | — | — |
| 30 | 0·00256 | 3·05 | 1·38 |
| 90 | 0·00601 | 3·02 | 1·06 |
| 60 | 0·00787 | 4·56 | 1·04 |
| 75 | 0·00905 | 4·66 | 0·59 |
| 60 | 0·00971 | 8·33 | 0·44 |
| 230 | 0·01068 | — | 0·18 |

Der Wert von $k'_1$ wurde aus der Einschliessung:

$$3{\cdot}05 > 10^3\, k'_1 > 2{\cdot}76$$

und der eines ganz gleichen Versuches: $3{\cdot}11 > 10^3\, k'_1 > 2{\cdot}72$ zu $k'_1 = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ festgelegt. Hieraus folgt für die auf $[HCl] = 1$ reduzierte Konstante: $k_1 = 0{\cdot}0122$.

Aus dem Gefälle von $k'_{ac}$ sollte auf $k_2 < 0{\cdot}5\, k_1$ geschlossen werden, doch sind die kleinen Werte zum Schluss zu mindestens zu einem Teil auf die Verflüchtigung des Acetaldehyds zurückzuführen. Weil aber die Äquivalentkonstanten schon zu Anfang sinken, kann man immerhin mit einiger Berechtigung auf $k_2 < 0{\cdot}0061$ schliessen.

### Pentaerythritdipropional.

Das Präparat wurde analog dem vorhergehenden aus 13 g Pentaerythrit, 13 g Propylaldehyd und 0·5 cm³ Salzsäure hergestellt, konnte aber nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Das Öl wurde mit wasserfreier Pottasche neutralisiert und getrocknet, ausgeäthert und

[1]) Für die Übernahme dieser und der übrigen Elementaranalysen sind wir Herrn Prof. Philippi zu Dank verpflichtet.

die Ätherschicht nach Verdampfung des Lösungsmittels destilliert. Das Dipropional stellt eine ölige Flüssigkeit von obstartigem Geruch vor, die bei 250° bis 252° siedet. Es ist in Wasser nur wenig löslich, rund 0·02 Mole pro Liter.

Die Mikroelementaranalyse ergab:

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gef. . . . . | 59·84 | 9·22 |
| Ber. für $C_{11}H_{20}O_4$ | 61·07 | 9·33 |

Die Messung wurde in der Weise ausgeführt, dass das Dipropional zunächst mit 400 cm³ Wasser im Thermostaten turbiniert wurde, worauf nach Zugabe von 100 cm³, die die erforderliche Salzsäure enthielten, bis zur vollständigen Auflösung des Acetals weiter gerührt wurde. Aus der homogenen Lösung wurden erst die Proben gezogen. Die jodometrische Titration des Aldehyds wurde in 50 cm³ vorgenommen.

Tabelle 3. 0·01876 $C_{11}H_{20}O_4 + 0·2126\ HCl$.

| $t_2 - t_1$ | $x$ | $10^4\, k'_m$ | $10^4\, k'_{ae}$ |
|---|---|---|---|
| — | 0·00124 | — | — |
| 60 | 0·00550 | 20·2 | 9·05 |
| 60 | 0·00850 | 18·5 | 7·11 |
| 62 | 0·01092 | 18·8 | 6·10 |
| 120 | 0·01390 | 17·1 | 4·30 |
| 285 | 0·01540 | 11·8 | 1·70 |
| 915 | 0·01782 | 4·4 | 0·34 |

Aus der Einschliessung entnehmen wir $k'_1 = 19 \cdot 10^{-4}$. Hieraus berechnet sich für die erste Konstante der Stufenfolge: $k_1 = 0·0206$.

Der Propylaldehyd ist sehr viel weniger flüchtig als der Acetaldehyd. Nichtsdestoweniger sinken die Konstanten $k_{ae}$ schon zu Beginn unseres Versuchs. Hieraus folgt mit Sicherheit die Relation $k_2 < 0·5\ k_1$. Wir kommen also hinsichtlich der zweiten Konstante des Stufenschemas zu dem Ergebnis: $k_2 < 0·0103$.

### Pentaerythritdiisobutylal.

Zur Darstellung dieses Acetals wurde wie beim Dipropional verfahren. Nach Beendigung der Acetalysierung und Ausgiessen des Reaktionsprodukts in eine Schale kristallisierte das Diisobutylal in schönen, glänzenden Tafeln, die nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Äther bei 95° schmolzen. Die Mikroelementaranalyse ergab:

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gef. . . . . | 63·55 | 10·15 |
| Ber. für $C_{13}H_{24}O_4$ | 63·88 | 9·90 |

Wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Acetals wurde seine Hydrolyse in der gesättigten Lösung vorgenommen. Zu diesem Behufe wurde zunächst die Sättigungskonzentration $C$ bestimmt. Eine gewogene Menge des Acetals wurde im Thermostaten mit 200 cm³ Wasser bis zur Sättigung turbiniert, das ungelöste Acetal mit der gesättigten Lösung auf ein gewogenes Filter gespült und gewogen. Aus der Wägung folgte, dass 0·0375 g Acetal in Lösung gingen. Hieraus berechnet sich:

$$C = \frac{0{\cdot}0375 \cdot 5}{244{\cdot}2} = 0{\cdot}000767.$$

Bedeutet $x$ die Konzentration des Aldehyds, die wie bei den übrigen Messungen in 50 cm³ jodometrisch bestimmt wurde, zur Zeit $t$, so ist die Geschwindigkeit $R$:

$$R = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}.$$

Tabelle 4. $[C_{13}H_{24}O_4] + 0{\cdot}2126\ HCl$.

| $t_2 - t_1$ | $x$ | $10^6\ R$ |
|---|---|---|
| — | 0·001172 | — |
| 150 | 0·001394 | 1·48 |
| 220 | 0·001708 | 1·43 |
| | | Mittel: 1·45 |

Aus dem $R$ folgt für die erste Konstante $k_1$ des Stufenschemas:

$$k_1 = \frac{1{\cdot}45 \cdot 10^{-6}}{7{\cdot}67 \cdot 10^{-4} \cdot 0{\cdot}2126} = 0{\cdot}0089.$$

Natürlich gestattet dieser Versuch keinen Schluss auf den Wert von $k_2$.

### Pentaerythritmonacetonal und Pentaerythritdiacetonal.

Die beiden Acetonale wurden von J. Böeseken[1]) dargestellt. Wir haben seine Methode in der Weise abgeändert, dass wir mehr Aceton und an Stelle von Salzsäure *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator[2]) anwandten. Die Anwendung der Sulfonsäure führt zu einem reineren

[1]) Rec. Trav. Chim. **41**, 722 (1922).

[2]) Nach M. Ghysels, Bull. Soc. Chim. Belgique **33**, 57 (1924).

Rohprodukt. 10 g Pentaerythrit, fein pulverisiert, wurden mit 300 cm³ Aceton, 2 g Sulfonsäure und 5 cm³ Wasser in einem Kolben zwei Tage stehen gelassen. Nach dem Neutralisieren und Trocknen mit Pottasche wurde das Aceton verdampft und der Rückstand nach Böeseken mit kaltem bzw. heissem Benzol in Monacetonal vom Schmelzpunkt 135° und Diacetonal vom Schmelzpunkt 116° geschieden.

Die Mikroelementaranalyse ergab (Tabelle 5):

Tabelle 5.

| | Monacetonal $C_8H_{16}O_4$ | | Diacetonal $C_{11}H_{20}O_4$ | |
|---|---|---|---|---|
| | gef. | ber. | gef. | ber. |
| % *C* | 54·73 | 54·51 | 61·00 | 61·07 |
| % *H* | 8·61 | 9·16 | 9·20 | 9·33 |

Die Darstellungsmöglichkeit des Monacetonals gab uns willkommene Gelegenheit, die Konstante $k_2$ des Stufenschemas für sich zu bestimmen und das angenommene Stufenschema daraufhin zu prüfen, ob es einer angemessenen Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse gleichkommt.

Die Analyse bot keine Schwierigkeiten. Das gebildete Aceton $x$ wurde jodometrisch[1]) in der Weise bestimmt, dass 25 cm³ Probe mit 10 cm³ 2 norm. *NaOH* fixiert wurden, worauf nach Zugabe überschüssigen 0·1 norm. Jods der Reaktion

$$CH_3COCH_3 + 3J_2 + 4NaOH = CH_3COONa + CHJ_3 + 3NaJ + 3H_2O$$

10 Minuten Ablaufzeit gelassen wurde. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde der Jodüberschuss mit 0·1 norm. Thiosulfat zurückgemessen.

Die zwei folgenden Versuche sind mit dem Monacetonal gemacht.

Tabelle 6. 0·02 $C_8H_{16}O_4$ + 0·0005 *HCl*.

| $t_2 - t_1$ | $x$ | $a - x$ | $10^3\,k'$ |
|---|---|---|---|
| — | 0·00073 | 0·01927 | — |
| 15 | 0·00299 | 0·01701 | 3·62 |
| 15 | 0·00523 | 0·01477 | 4·08 |
| 30 | 0·00877 | 0·01123 | 3·97 |
| 30 | 0·01141 | 0·00859 | 3·88 |
| 60 | 0·01504 | 0·00496 | 3·98 |
| | | | Mittel: 3·91 |

[1]) F. Mach und R. Herrmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **63**, 423 (1923).

Tabelle 7. 0·02 $C_8H_{16}O_4$ + 0·00025 $HCl$.

| $t_2 - t_1$ | $x$ | $a - x$ | $10^3 k'$ |
|---|---|---|---|
| — | 0·00048 | 0·01952 | — |
| 30 | 0·00287 | 0·01713 | 1·89 |
| 25 | 0·00470 | 0·01530 | 1·96 |
| 60 | 0·00830 | 0·01170 | 1·94 |
| 38 | 0·01019 | 0·00981 | 2·01 |
| 120 | 0·01448 | 0·00552 | 2·08 |
| | | | Mittel: 1·97 |

Beide Versuche zeigen den monomolekularen Reaktionsverlauf und die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Katalysatorsäure. Die Wiederholung des 6. Versuchs (Tabelle 7) ergab als Mittelwert $10^3 k' = 1{\cdot}85$. Als Mittel aus allen Versuchen folgt für die auf $[HCl] = 1$ bezogene Konstante des Monacetonals, die zweite Konstante des Stufenschemas: $k_2 = 17{\cdot}73$.

Die nächsten zwei Messungen sind Diacetonalversuche. Sie gelten der Ermittlung von $k_1$ des Stufenschemas. Sie sollen aber auch zeigen, inwieweit der Gang von $k'_{ae}$ und $k'_m$ mit dem aus der Monacetonalhydrolyse erschlossenen $k_2$ übereinstimmt.

Tabelle 8. 0·01 $C_{11}H_{20}O_4$ + 0·0005 $HCl$.

| $t_2 - t_1$ | $x$ | $10^3 k'_m$ | $10^3 k'_{ae}$ |
|---|---|---|---|
| — | 0·00073 | — | — |
| 16 | 0·00244 | 5·53 | 2·52 |
| 14 | 0·00387 | 6·50 | 2·64 |
| 30 | 0·00674 | 9·14 | 2·84 |
| 30 | 0·00918 | 19·98 | 2·94 |
| 90 | 0·01412 | — | 2·95 |
| 110 | 0·01726 | — | 3·01 |

Tabelle 9. 0·01 $C_{11}H_{20}O_4$ + 0·00025 $HCl$.

| $t_2 - t_1$ | $x$ | $10^3 k'_m$ | $10^3 k'_{ae}$ |
|---|---|---|---|
| — | 0·00016 | — | — |
| 30 | 0·00141 | 1·97 | 0·94 |
| 30 | 0·00266 | 2·27 | 1·01 |
| 80 | 0·00574 | 2·95 | 1·06 |
| 40 | 0·00703 | 3·92 | 1·03 |
| 140 | 0·01109 | — | 1·16 |
| 120 | 0·01584 | — | 1·18 |

Aus dem 7. Versuch (Tabelle 8) folgt die Einschliessung:

$$5{\cdot}53 > 10^3\, k_1' > 5{\cdot}04$$

und aus dem 8. Versuch (Tabelle 9), wenn man seine Azidität auf die des 7. Versuchs reduziert: $3{\cdot}94 > 10^3\, k_1' > 3{\cdot}76$.

Das Ergebnis ist durch Versuchsfehler etwas entstellt. Nehmen wir aus beiden Messungen das Mittel, so resultiert:

$$4{\cdot}73 > 10^3\, k_1' > 4{\cdot}40,$$

woraus wir auf $k_1' = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ schliessen wollen. Dann folgt für die erste Konstante der Stufenfolge: $k_1 = 20{\cdot}7$.

Es ist also $k_2 > 0{\cdot}5\, k_1$. Damit stimmt auch der ansteigende Gang der Konstanten $k_{ae}$ in Tabelle 8 und 9. Die Ergebnisse am Acetonal bestätigen das angenommene Stufenschema und rechtfertigen die bei den übrigen Acetalen gezogenen Schlüsse, welche auf $k_2 > 0{\cdot}5\, k_1$ bei ansteigendem $k_{ae}$ und auf $k_2 < 0{\cdot}5\, k_1$ bei fallendem $k_{ae}$ lauten.

Auch die Versuche 7 und 8 (Tabelle 8 und 9) lassen die Hydrolyse der Pentaerythritacetale als eine sauere Verseifung erkennen.

Wir stellen nunmehr die Messergebnisse der saueren Stufenverseifung der Acetale des Pentaerythrits in ihrer Abhängigkeit von der Aldehyd- bzw. Ketonkomponente zusammen.

Tabelle 10.

| Aldehyd | $k_1$ | $k_2$ |
|---|---|---|
| $H.CO.H$ . . . | 0·00000195 | $> 1{\cdot}10^{-6}$ |
| $CH_3.CO.H$ . . | 0·0122 | $< 0{\cdot}0061$ |
| $CH_3CH_2.CO.H$. | 0·0206 | $< 0{\cdot}0103$ |
| $(CH_3)_2CH.CO.H$. | 0·0089 | — |
| $CH_3.CO.CH_3$ . | 20·7 | 17·73 |

Was die Konstanten der Stufenfolge anlangt, ist folgendes zu sagen. Bedeuten $\varkappa_1$ bzw. $\varkappa_2$ die „Gruppengeschwindigkeiten", mit welchen der Aldehyd (das Keton) aus dem Diacetal bzw. dem Monacetal heraus verseift, so ist bei dem symmetrischen Bau der Pentaerythritmolekel $\varkappa_1 = 0{\cdot}5\, k_1$ und $\varkappa_2 = k_2$. Reagieren die reaktionsfähigen Gruppen im Diacetal und Monacetal mit derselben Geschwindigkeit, so ist $\varkappa_1 = \varkappa_2$ oder $k_1 = 2\, k_2$.

Bei den Diestern symmetrischer Carbonsäuren und Alkohole hat sich bisher immer die Beziehung $\varkappa_1 \geqq \varkappa_2$ oder $k_1 \geqq 2\, k_2$ ergeben: Die

reagierende Gruppe verseift aus dem Diester mit einer grösseren oder im äussersten Falle mit derselben Geschwindigkeit wie aus dem Monester. Die Reaktionsfähigkeit steigt somit mit der Häufung der reagierenden Gruppen in der Molekel und der Fall $\varkappa_1 = \varkappa_2$ stellt einen Grenzfall[1]) vor, der allerdings nicht selten praktisch verwirklicht erscheint.

Aus dem Gefälle von $k_{ae}$ beim Diacetal des Acetaldehyds und Propylaldehyds geht nun $\varkappa_1 > \varkappa_2$ hervor: Infolge der Häufung der reaktionsfähigen Gruppen im Diacetal verseift aus letzterem der Aldehyd rascher heraus als aus dem Monacetal. Die beiden Diacetale verhalten sich ebenso wie die Diester. Dass bei letzteren der Grenzfall $\varkappa_1 = \varkappa_2$ so häufig — und zwar bei der saueren Verseifung der Ester zweiwertiger Säuren und der saueren und alkalischen Verseifung der Ester zweiwertiger Alkohole — auftritt, ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Konstanten der genannten Verseifungen von Ester zu Ester nur wenig variieren. Die Variationsbreite der Konstanten der Ätherverseifung ist eine sehr viel grössere, und daher tritt hier der Grenzfall $\varkappa_1 = \varkappa_2$ weniger leicht in Erscheinung.

Dahingegen zeigen die Konstanten $k_{ae}$ beim Diacetal des Acetons und des Formaldehyd einen Anstieg, woraus auf $\varkappa_1 < \varkappa_2$ zu schliessen ist. Beim Acetonal ist diese Relation sichergestellt, beim Formal ist sie sehr wahrscheinlich. Die reaktionsfähige Gruppe verseift hier aus dem Diacetal, unbeschadet ihrer Häufung in der Molekel, langsamer als aus dem Monacetal. Es liegt der Gedanke nahe, diesen Tatbestand mit dem symmetrischen Bau $X.CO.X$ der beiden Carbonylverbindungen und damit mit dem hohen Symmetriegrad der beiden Diacetale in Zusammenhang zu bringen. Dass ein hoher Symmetriegrad die kinetische Stabilität erhöht, ist a priori sehr wahrscheinlich und überdies auch experimentell gestützt. So sollte man auf Grund der allgemeinen Regeln der Ätherverseifung erwarten, dass der Orthokohlensäureäther $C(OC_2H_5)_4$ mindestens ebenso rasch verseift als der Orthoessigsäureäther $CH_3C(OC_2H_5)_3$. Der Versuch zeigt aber, dass er viel langsamer, und zwar hundertmal langsamer durch Säuren hydrolysiert[2]). Neben der Häufung der reaktionsfähigen Gruppen spielt also auch der Symmetriegrad der reagierenden Molekel eine Rolle.

---

[1]) Vgl. hierzu R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie **36**, 471, insbesondere 481 bis 488 (1915).

[2]) A. Skrabal und M. Baltadschiewa, Monatsh. f. Chemie **45**, 95 (1924).

Beide Einflüsse machen sich beim Diformal und Diacetonal des Pentaerythrits geltend. Infolge der Häufung der verseifbaren Gruppen in den Diacetalen wäre $\varkappa_1 > \varkappa_2$ zu erwarten, infolge des hohen Symmetriegrades der beiden Diacetale aber $\varkappa_1 < \varkappa_2$. Aus der Superposition beider Einflüsse resultiert $\varkappa_1 < \varkappa_2$: Der Symmetrieeinfluss überwiegt. Infolge der Superposition entgegengesetzt gerichteter Einflüsse ist aber $\varkappa_1$ nur wenig kleiner als $\varkappa_2$.

Bei den Diacetalen des Pentaerythrits, die sich von unsymmetrischen Carbonylverbindungen $X.CO.Y$ herleiten, lässt sich keine Symmetrieebene durch die Raumformel legen, die van 't Hoffsche Theorie sagt also die Existenz optischer Antipoden voraus. Die Raumformeln der Monacetale weisen aber eine Symmetrieebene auf, sind also höheren Symmetriegrades als die Diacetale. Hier ist also sowohl in Ansehung des Häufungseinflusses als auch in Ansehung des Symmetrieeinflusses $\varkappa_1 > \varkappa_2$ zu erwarten. Weil sich zwei gleichgerichtete Einflüsse übereinanderlegen, soll $\varkappa_1$ wesentlich grösser sein als $\varkappa_2$. In der Tat lässt das starke Gefälle von $k_{ae}$ ein gegenüber $\varkappa_2$ grosses $\varkappa_1$ erkennen.

Das Verhältnis $\varkappa_1 : \varkappa_2$ ist also für das Studium des Zusammenhangs zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und chemischer Konstitution ausserordentlich wichtig. Zur genauen Ermittlung dieses Verhältnisses haben wir — analog wie beim Acetonal — die Herstellung und Verseifung der Monacetale auch bei den übrigen Acetalen in unser Programm aufgenommen. Aus der Hydrolyse der Diacetale allein ist das Verhältnis nicht mit der erwünschten Sicherheit zu gewinnen, weil die Messungen zufolge Aldehydverflüchtigung zu wenig genau, zufolge der etwaigen Gegenwirkung unnötig verkompliziert sind. Auf letztere Momente ist offenbar auch das Gefälle von $k_m$ in Tabelle 3 zurückzuführen, welcher Koeffizient bei der angenommenen Stufenfolge immer ansteigen müsste.

Die besondere Eignung der Äther im allgemeinen, der Acetale im besonderen, für kinetische Studien, die dem Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution gelten, ist in der Variationsbreite der Konstanten begründet. Während z. B. die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mit der Alkoholkomponente des Esters relativ wenig variiert, ist diese Variation bei den Acetalen eine ganz gewaltige. Die folgende Zusammenstellung zeigt die saure Hydrolysegeschwindigkeit (25°) der Acetale der einfachsten Aldehyde (Ketone) in ihrer Abhängigkeit von der Alkoholkomponente. Der eine Alkohol ist der Pentaerythrit (erste Stufe), der andere der

Äthylalkohol[1]). Die auf einen Äthersauerstoff reduzierten Konstanten sind:

Tabelle 11.

| Aldehyd | Pentaerythrit | Äthylalkohol |
|---|---|---|
| $H.CO.H$ . . . | 0·0000005 | 0·00468 |
| $CH_3.CO.H$ . . | 0·003 | 30 |
| $CH_3CH_2.CO.H$ . | 0·005 | — |
| $(CH_3)_2CH.CO.H$. | 0·0022 | — |
| $CH_3.CO.CH_3$. . | 5·2 | 75000 |

Innerhalb der Acetale dieser Zusammenstellung variiert die Geschwindigkeit von Alkohol zu Alkohol um 4 Zehnerpotenzen, von Aldehyd zu Aldehyd bis zu 7 Zehnerpotenzen, insgesamt um 11 Zehnerpotenzen. Ein derartig weiter Bereich ist bei den Estern kaum bei der alkalischen Verseifung, geschweige denn bei der saueren zu beobachten.

Die Koeffizienten der Pentaerythritacetale lassen wieder die Gesetzmässigkeit erkennen, wonach die Geschwindigkeit der Ätherverseifung mit der Karbierung der den Äthersauerstoff tragenden Kohlenstoffatome steigt. Die geringste Geschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-7}$ zeigt daher das Formal. Mit Ersatz des einen Wasserstoffatoms durch Methyl (Acetaldehyd) steigt die Geschwindigkeit auf das 6000fache ($3 \cdot 10^{-3}$), mit Ersatz auch des zweiten Wasserstoffatoms durch Methyl (Aceton) neuerlich auf das 1700fache (5·2). Die Einführung des ersten Methyls ist somit wirksamer als die des zweiten, die Geschwindigkeitssteigerung durch Substitution ist eine sich selbst begrenzende Massnahme. Wird die Karbierung an einem zum Äthersauerstoff in $\beta$-Stellung sich befindlichen Kohlenstoffatom vorgenommen, so ist sie viel weniger wirksam. Vom Acetal zum Propional steigt die Geschwindigkeit nur auf das 1·7fache, eine weitere Methylsubstitution am $\beta$-Kohlenstoff (Isobutylal) scheint sogar von einer Geschwindigkeitsabnahme begleitet zu sein. Mit Sicherheit ist letztere aus den Messungen zwar nicht festzustellen, weil das Isobutylal nach einer anderen Methode untersucht wurde als die anderen Acetale und daher die Koeffizienten nicht gut vergleichbar sind, doch sprechen vielfache Erfahrungen an homologen Reihen dafür, dass die Reaktionsfähigkeit mit zunehmender Homologie und mit abnehmender Löslichkeit schliesslich fällt.

[1]) Siehe A. Skrabal und K. H. Mirtl, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 98 (1924).

Unsere Zusammenstellung lässt auf den ersten Blick auch noch einen anderen Zusammenhang erkennen, der von überraschender Einfachheit ist. Wir können ihn in zwei Sätze kleiden:

1. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Acetale desselben Aldehyds mit verschiedener Alkoholkomponente stehen zueinander in einem nahezu konstanten, von der Aldehydkomponente unabhängigen Verhältnis. Beispielsweise ist für die Acetale des Äthylalkohols und des Pentaerythrits unabhängig von der Aldehydkomponente:

$$\frac{4{\cdot}68 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-7}} = \frac{30}{3 \cdot 10^{-3}} = \frac{7{\cdot}5 \cdot 10^{4}}{5{\cdot}2} = 10^{4}.$$

2. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Acetale desselben Alkohols mit verschiedener Aldehydkomponente stehen zueinander in einem nahezu konstanten, von der Alkoholkomponente unabhängigen Verhältnis. Beispielsweise ist für Acetaldehyd und Formaldehyd, unabhängig vom Alkohol:

$$\frac{3 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-7}} = \frac{30}{4{\cdot}68 \cdot 10^{-3}} = 6000$$

und für Aceton und Formaldehyd, wieder unabhängig von der Alkoholkomponente:

$$\frac{5{\cdot}2}{5 \cdot 10^{-7}} = \frac{7{\cdot}5 \cdot 10^{4}}{4{\cdot}68 \cdot 10^{-3}} = 10^{7}.$$

Die beiden Sätze sind zweifellos nur Näherungssätze, deren Gültigkeitsbereich erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden muss. Immer zeigen sie deutlich, wie sehr viel einfacher und durchsichtiger die Verhältnisse bei den der Äthergruppe angehörenden Acetalen als bei den Estern gelegen sind. Wir halten daher die Erforschung der Acetalverseifung für eine sehr verheissungsvolle Vorstudie zur Ergründung der viel verwickelter gestalteten Zusammenhänge bei der Esterverseifung.

## Zusammenfassung.

Es wurde die Stufenfolge der saueren Hydrolyse der Acetale des Pentaerythrits mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Isobutylaldehyd und Aceton in wässeriger Lösung gemessen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der bei 25° untersuchten Vorgänge variieren bis zu 7 Zehnerpotenzen.

Als ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis wurde für die Acetale symmetrischer Carbonylverbindungen (Formaldehyd und Aceton)

$k_1 < 2\,k_2$, für die übrigen $k_1 > 2\,k_2$ gefunden, wo $k_1$ und $k_2$ die Koeffizienten der Stufenhydrolyse bedeuten.

Es wurde ferner aufgezeigt, dass die bei der Acetalhydrolyse zu beobachtenden Gesetzmässigkeiten und Zusammenhänge viel einfacher und durchsichtiger sind als bei der Esterverseifung. In Ansehung dieses sowie des weiteren Umstandes, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten der Ätherhydrolyse gegenüber denen der Ester durch eine sehr viel grössere Variationsbreite ausgezeichnet sind, kommt die Untersuchung der Äther einer sehr wertvollen Vorstudie zur Erforschung der Gesetzmässigkeiten der Esterverseifung gleich.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

# Über die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme.

Von

**E. H. Riesenfeld und H. v. Gündell.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 11. 25.)

In einer früheren Arbeit über die gleiche Frage[1]) wurde eine einfache Versuchsanordnung angegeben, durch welche man nebeneinander die Ozon- und Wasserstoffsuperoxydmengen quantitativ bestimmen kann, welche bei der Verbrennung von Wasserstoff in überschüssigem Sauerstoff oder umgekehrt von Sauerstoff in überschüssigem Wasserstoff gebildet werden. Dieselbe bestand aus einer Mikroflamme, die aus einer Quarzkapillare brannte. Die Verwendung der Mikroflamme brachte den Vorteil einer besseren Kühlung und damit die Möglichkeit, die entstandenen Produkte quantitativ aus der Reaktionszone zu entfernen. Aus den damals erhaltenen Versuchsergebnissen wurde geschlossen, dass die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander und als Nebenreaktion neben der Wasserbildung verläuft. Diese ersten Versuche wurden in einer vervollkommneten Apparatur weiter geführt. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

## Versuchsanordnung.

Das Verbrennungsgefäss (Fig. 1) besteht aus einem Glasapparat *a*, in welchen durch den Schliff *b* der Wasserkühler *c* luftdicht eingeführt wird. Der untere Teil dieses Kühlers wird durch ein unten schräg abgeschmolzenes Quarzrohr *d* gebildet. Dieser Teil ist in den eigentlichen Kühler *c* eingekittet. Am unteren Ende des Quarzrohrs ist eine Quarzzunge *e* angeschmolzen, welche das äussere Glasgefäss *a* nahezu berührt. Sie dient dazu, das Abtropfen des Wassers, das sich an dem Quarzgefäss niederschlägt, zu erleichtern. Dieses Kondenswasser tropft in den unteren, mit einem Hahn verschlossenen Teil *f* des Glasgefässes *a*. Im Wasser bleibt das gebildete Wasserstoff-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 801 (1924).

superoxyd gelöst und kann nach Beendigung der Versuche durch Öffnen des Hahnes abgelassen werden. Die abziehenden Gase, einschliesslich des gebildeten Ozons, entweichen durch das Zehnkugelrohr *g*, welches zur Absorption des Ozons mit Jodkaliumlösung beschickt ist. Durch das seitliche Ansatzrohr *h* wird die Quarzkapillare *i* eingeführt, an deren Spitze die Mikroflamme, deren Verbrennungsprodukte untersucht werden, brennt. Diese Kapillare ist in ein Glasrohr *k* eingekittet, das wiederum gasdicht in ein Messingrohr *l* eingesetzt ist. Der Gummischlauch *m* dient dazu, dieses Messingrohr mit der Glasapparatur zu verbinden. Das Rohr wird in den Gummischlauch soweit eingeführt, dass die Mikroflamme möglichst nahe an der schrägen Kühlfläche des Quarzkühlers brennt. Das brennende Gas wird durch den seitlichen Ansatz *n* des Messingrohrs zugeleitet, während das im Überschuss befindliche Gas durch das Ansatzrohr *o*, welches rechtwinklig zu *h* in den Glasapparat eingeschmolzen ist, zutritt.

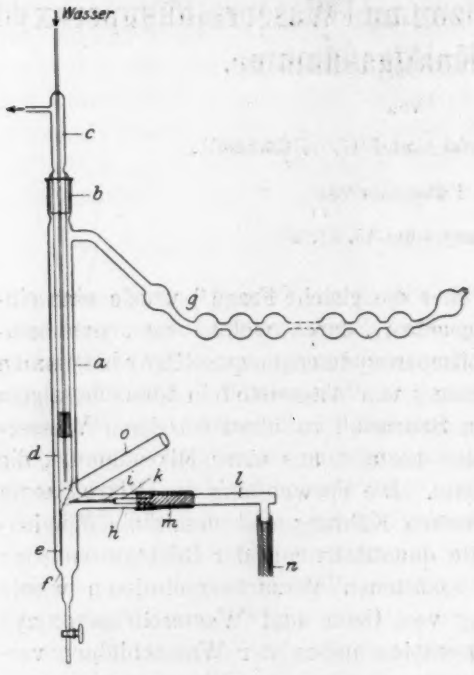

Fig. 1.

## Ausführung der Versuche.

Bei den in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen wurde immer der Wasserstoff in Sauerstoff brennen gelassen. Dementsprechend trat der Wasserstoff bei *n* und der Sauerstoff bei *o* in die Versuchsapparatur ein. Durch Vorversuche überzeugten wir uns, dass auch bei dieser Versuchsanordnung die Trennung von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon quantitativ ist. Wasserstoff und Sauerstoff wurden vor dem Eintritt in den Verbrennungsapparat mit Chlorcalcium getrocknet. Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgte durch Permanganat, die des Ozons durch Rücktitration des ausgeschiedenen Jods mit Thio-

sulfat, die gebildete Wassermenge wurde aus dem Volumen der zugeleiteten Gase berechnet.

## Versuchsergebnisse.

Alle Versuche wurden mit einer Quarzkapillare von 0·195 mm innerem Durchmesser ausgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs war bei allen drei Versuchsreihen annähernd gleich und betrug etwa 1·3 Liter pro Stunde. Das Kühlwasser lief bei den Versuchen der ersten und zweiten Versuchsreihe mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 Liter pro Stunde, bei denen der dritten Versuchsreihe wurde die Kühlwassergeschwindigkeit variiert.

Tabelle 1 enthält die Versuche mit mässig guter Kühlung. Diese wurde dadurch erreicht, dass bei den ersten Versuchen die Wasserstoffflamme noch nicht so dicht an den Quarzkühler herangeführt war, wie bei den späteren. In der zweiten Spalte der Tabelle 1 ist die Gesamtmenge von Sauerstoff und Wasserstoff, gemessen in Litern pro Stunde, angegeben. Hierbei sind beide Gase auf ihr Normalvolumen reduziert. Die Versuche sind nach steigender Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs geordnet, so dass das Verhältnis Mole Wasserstoff : Mole Sauerstoff ansteigt. Da zur vollständigen Verbrennung doppelt so viele Mole Wasserstoff wie Sauerstoff erforderlich sind, so ist nicht das einfache Verhältnis der Mole $\frac{H_2}{O_2}$, sondern das Verhältnis $\frac{H_2}{2\,O_2}$ angegeben. Dieses wird bei vollständigem Verbrauch beider Gase zur Verbrennung gerade $= 1$. Werte unter 1 bedeuten also einen Sauerstoff-, Werte über 1 einen Wasserstoffüberschuss. Das Moleverhältnis $\frac{H_2}{2\,O_2}$ wird künftig als „Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis" bezeichnet werden. Es ist in Spalte 3 der Tabelle 1 angeführt. Die vierte Spalte enthält die Mole Wasserstoffsuperoxyd, die für je 1 Millionen Mole Wasser gebildet werden. Die Spalte 5 gibt den Wasserstoffsuperoxydpartialdruck im abströmenden Gas, gemessen in Mikroatmosphären[1]), wieder. Die Spalten 6 und 7 enthalten die gebildeten Mole Ozon pro 1 Million Mole Wasser und die Partialdrucke des Ozon im abströmenden Gas gemessen in Mikroatmosphären. In Spalte 8 endlich ist das „Ozon—Wasserstoffsuperoxydverhältnis", d. h. das Verhältnis der gebildeten Mole Ozon zu den Molen Wasserstoffsuperoxyd angeführt.

[1]) 1 Atm. $= 10^3$ Milliatmosphären $= 10^6$ Mikroatmosphären.

Tabelle 1.

| Nr. | Liter / Stunden | $\frac{H_2}{2\,O_2}$ | $10^{-6}$ Mol $H_2O_2$ | Mikroatm. $H_2O_2$ | $10^{-6}$ Mol $O_3$ | Mikroatm. $O_3$ | Mol $\frac{O_3}{H_2O_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 1·4675 | 0·0561 | 111·5 | 11·84 | 60·75 | 6·45 | 0·5448 |
| 15 | 1·4910 | 0·0570 | 206·7 | 22·28 | 69·80 | 7·52 | 0·3380 |
| 13 | 1·4685 | 0·0641 | 142·0 | 17·02 | 80·96 | 9·7 | 0·570 |
| 26 | 1·5085 | 0·0714 | 82·88 | 11·05 | 75·76 | 10·1 | 0·914 |
| 17 | 1·4835 | 0·0790 | 100·2 | 14·68 | 76·76 | 11·14 | 0·759 |
| 19 | 1·5440 | 0·0880 | 74·91 | 12·13 | 65·59 | 10·61 | 0·875 |
| 18 | 1·5480 | 0·0915 | 68·64 | 11·51 | 54·95 | 9·21 | 0·8002 |
| 20 | 1·6770 | 0·1408 | 63·97 | 15·79 | 28·87 | 7·13 | 0·4503 |
| 21 | 1·7290 | 0·1619 | 41·47 | 11·56 | 23·83 | 6·64 | 0·574 |
| 22 | 1·8020 | 0·1902 | 29·81 | 9·52 | 11·84 | 3·78 | 0·397 |

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Tabelle mit denen der früheren Untersuchung[1]), so sieht man, dass sich die neuen Versuche an die alten anschliessen und über ein weiteres Gebiet erstrecken. Während früher das Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis 0·2 bis 0·6 untersucht wurde, beziehen sich die neuen Werte auf das Verhältnis 0·06 bis 0·2. Dass trotz Abänderung der Versuchsanordnung die hier gefundenen Ozon- und Wasserstoffsuperoxydpartialdrucke den früher gewonnenen der Grössenordnung nach gleich sind, beweist, dass die Kühlungsverhältnisse bei beiden Versuchsreihen etwa die gleichen waren.

Die Verwendung des Quarzkühlers an Stelle des früher benutzten Glaskühlers gestattete die Kühlung wesentlich zu verbessern, und das geschah bei der Versuchsreihe, deren Ergebnisse im folgenden zusammengestellt sind. Die bessere Kühlung wurde dadurch erzielt, dass die Brennerkapillare näher an den Quarzkühler herangeführt wurde. Sonst aber sind alle Versuchsbedingungen gleich geblieben. Die in dieser zweiten Versuchsreihe gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 verzeichnet, die in der gleichen Weise wie Tabelle 1 angeordnet ist.

Tabelle 2.

| Nr. | Liter / Stunden | $\frac{H_2}{2\,O_2}$ | $10^{-6}$ Mol $H_2O_2$ | Mikroatm. $H_2O_2$ | $10^{-6}$ Mol $O_3$ | Mikroatm. $O_3$ | Mol $\frac{O_3}{H_2O_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 1·5075 | 0·0623 | 1038·0 | 121·4 | 20·13 | 2·36 | 0·0194 |
| 2 | 1·5710 | 0·0876 | 848·3 | 136.7 | Spur | Spur | — |
| 1 | 1·580 | 0·0890 | 1106·0 | 181·4 | „ | „ | — |
| 7 | 1·5825 | 0·1092 | 1178·0 | 231·9 | „ | „ | — |
| 8 | 1·5870 | 0·1109 | 1211·0 | 262·0 | 0 | 0 | — |
| 4 | 2·050 | 0·2747 | 1157·0 | 498·0 | 0 | 0 | — |
| 6 | 2·132 | 0·3257 | 239·7 | 117·8 | Spur | Spur | — |
| 5 | 2·203 | 0·3532 | 152·9 | 79·8 | 5·53 | 2·84 | 0·0361 |

[1]) Loc. cit., S. 805.

Die Versuchsergebnisse treten am klarsten hervor, wenn wir beide Versuchsreihen miteinander vergleichen. Beginnen wir mit den gefundenen Wasserstoffsuperoxydmengen, bezogen auf die gebildete Wassermenge, die in Spalte 4 verzeichnet sind. In beiden Versuchsreihen fällt mit steigendem Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis, also grösser werdender Flamme, die Wasserstoffsuperoxydmenge ab. Dies kommt daher, dass mit steigender Temperatur die Zerfallsgeschwindigkeit wächst. Die bessere Kühlung in der zweiten Versuchsreihe bewirkt einmal, dass bei den unter den entsprechenden Bedingungen angestellten Versuchen rund zehnmal soviel Wasserstoffsuperoxyd gebildet wurde. Dann aber tritt aus dem gleichen Grunde auch der Abfall in der Wasserstoffsuperoxydbildung bei der ersten Versuchsreihe schon bei einem Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis von etwa 0·15 deutlich hervor, bei dem in der zweiten Versuchsreihe die Wasserstoffsuperoxydwerte noch annähernd konstant sind.

Bezieht man die gebildete Wasserstoffsuperoxydmenge statt auf das gebildete Wasser auf die Menge des abströmenden Gases und gibt sie dementsprechend in Mikroatmosphären an, so kommt, wie Spalte 5 zeigt, zu dem schon Gesagten noch folgendes hinzu. Da bei den ersten Versuchen beider Versuchsreihen der Sauerstoff gegenüber dem Wasserstoff in sehr grossem Überschusse vorhanden ist, so fällt — dem Massenwirkungsgesetz entsprechend — die gebildete Wasserstoffsuperoxydmenge mit sinkendem Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis ab. Hierzu kommt, dass nicht mehr aller Sauerstoff an die Flamme herangeführt wird, so dass sich also das Gleichgewicht nur auf einen Teil des im abströmenden Gase tatsächlich vorhandenen Sauerstoffpartialdrucks bezieht. Wir wollen letzteres als Ballastwirkung des Sauerstoffüberschusses bezeichnen. Beide Ursachen verkleinern den Wasserstoffsuperoxydpartialdruck mit fallendem Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis. Auf diese Weise kommt es, dass bei mittlerem Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis die grössten Wasserstoffsuperoxydpartialdrucke gemessen wurden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Ozonbildung. Hier tritt, wenn wir zunächst die Partialdrucke des Ozons betrachten (Spalte 7), bei der ersten Versuchsreihe ein Maximum, bei der zweiten ein Minimum auf. Das Ansteigen der Ozonpartialdrucke bei steigendem Wasserstoff—Stauerstoffverhältnis in den ersten Werten der ersten Versuchsreihe ist, wie beim Wasserstoffsuperoxyd, durch Massenwirkung und durch verminderte Ballastmenge hervorgerufen. Ebenso rührt das Abfallen der Ozonwerte am Schluss der ersten Tabelle wieder von dem Zerfall des Oxydationsprodukts infolge des Grösser-

werdens der Flamme her. Das Maximum in Spalte 7 der ersten Tabelle erklärt sich also in der gleichen Weise wie das in Spalte 5.

Bei dem gleichen Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis, bei welchem in der ersten Versuchsreihe die höchsten Ozonwerte gemessen wurden, konnte in der zweiten Versuchsreihe überhaupt kein Ozon mehr nachgewiesen werden. Auch bei den ersten und letzten Versuchen der zweiten Versuchsreihe sind die beobachteten Ozonkonzentrationen klein gegen die der ersten Versuchsreihe. Bei der verbesserten Kühlung dieser Versuchsreihe, bei welcher wir erwartet hatten, mehr Ozon aus der Flamme herauszuretten, gelingt es also kaum noch, Ozon nachzuweisen. Diese Beobachtung spricht dafür, dass das Ozon nicht, wie bisher von uns angenommen, neben dem Wasserstoffsuperoxyd primär entsteht, sondern dass es sich erst beim Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds bildet. Dann muss, wie in der Tat beobachtet wurde, um so weniger Ozon entstehen, je besser es durch Vervollkommnung der Kühlung gelingt, den Wasserstoffsuperoxydzerfall zurückzudrücken. Wir nehmen also an, dass bei den Versuchen, bei denen kein Ozon mehr nachzuweisen war, die wenigen durch Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds gebildeten Sauerstoffatome keine Gelegenheit mehr fanden, mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon zusammenzutreten. Die Chance für das Zustandekommen dieser Reaktion wächst bei gleicher Sauerstoffatomkonzentration, je grösser der Überschuss an Sauerstoffmolekülen wird. Daher konnte bei den ersten Versuchen dieser Reihe trotz des kleinen Wasserstoffsuperoxydzerfalls (bewiesen durch die hohen Wasserstoffsuperoxydwerte) infolge des grossen Sauerstoffüberschusses doch etwas Ozon nachgewiesen werden. Die Ozonwerte der letzten Versuche rühren daher, dass bei diesen die Flamme im Verhältnis zur Kühlung zu gross geworden war und daher der Wasserstoffsuperoxydzerfall wieder in Erscheinung trat (bewiesen durch die Verminderung der Wasserstoffsuperoxydwerte).

Bezieht man das gebildete Ozon auf die gleichzeitig gebildete Wassermenge (Spalte 6), so zeigen in der ersten Versuchsreihe die Ozonwerte den gleichen Gang wie die Wasserstoffsuperoxydwerte (Spalte 4). Zu der dort gegebenen Erklärung kommt jetzt noch hinzu, dass bei den ersten Versuchen die Ozonbildung zwar durch den kleinen Wasserstoffsuperoxydzerfall verringert, durch den grösseren Sauerstoffüberschuss aber begünstigt wird. Das Umgekehrte gilt für die letzten Werte. Diese beiden gegeneinander wirkenden Erscheinungen bedingen, dass der Abfall der Werte in Spalte 6 wieder etwa der gleiche ist wie in Spalte 4.

Das Minimum in Spalte 6 der Tabelle 2 erklärt sich in der gleichen Weise wie das in Spalte 7 der gleichen Tabelle. Die Werte der Spalte 6 sind etwas grösser, da bei diesen durch die Berechnungsart die Ballastwirkung fortfällt.

Das Verhältnis Ozon zu Wasserstoffsuperoxyd, das in der letzten Spalte angeführt wird, lässt keine Regelmässigkeit erkennen. Dies nimmt nicht Wunder, wenn man bedenkt, von wie vielen, verschiedenartigen und nach verschiedenen Seiten wirkenden Faktoren die Ausbeuten an den einzelnen Stoffen abhängig sind. Bemerkenswert erscheint nur, dass das Verhältnis bei allen Versuchen zwischen 0 und 1 liegt. Dies war auch bei den entsprechenden Versuchen der früheren Mitteilung [1]) der Fall und hängt offenbar mit der Eigenart der Versuchsanordnung zusammen. Bei anderer Temperaturverteilung könnte man auch andere Werte für das Ozon—Wasserstoffsuperoxydverhältnis erwarten.

Während bei den bisherigen Versuchen die Menge des Überschussgases und die Wasserkühlung konstant gehalten wurde, wurde die dritte Versuchsreihe bei gleicher Menge Wasserstoff und Sauerstoff angestellt, indem nur die Wasserkühlung geändert wurde. Diese Versuche wurden mit einer Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 1·25 Liter/Stunden angestellt. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffs betrug etwa 0·21 Liter pro Stunde, das Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis im Mittel 0·085. Als Mass für die Güte der Wasserkühlung ist in der letzten Spalte der Tabelle 3, in welcher diese Versuche zusammengestellt sind, die Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers in Liter pro Stunde angeführt.

Tabelle 3.

| Nr. | Liter / Stunden | $\frac{H_2}{2\,O_2}$ | $10^{-6}$ Mol $H_2O_2$ | Mikroatm. $H_2O_2$ | $10^{-6}$ Mol $O_3$ | Mikroatm. $O_3$ | Mol $\frac{O_3}{H_2O_2}$ | Kühlungswasser Liter / Stunden |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 59 | 1·489 | 0·0907 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 58 | 1·451 | 0·0835 | 0 | 0 | Spur | Spur | — | 0·200 |
| 54 | 1·449 | 0·0821 | 61·77 | 9·38 | 14·77 | 2·24 | 0·239 | 0·532 |
| 53 | 1·454 | 0·0839 | 44·91 | 6·96 | 49.91 | 7.37 | 1·111 | 0·867 |
| 51 | 1·468 | 0·0896 | 85·38 | 13·91 | 110·8 | 18·21 | 1·298 | 1·970 |
| 50 | 1·445 | 0·0803 | 371·4 | 55·23 | 102·9 | 15·31 | 0·277 | 5·182 |
| 48 | 1·472 | 0·0914 | 654·2 | 109·5 | 19·31 | 3·28 | 0·029 | 60·800 |
| 47 | 1·445 | 0·0803 | 697·2 | 103·7 | 26·08 | 3·88 | 0·037 | 86·000 |
| 45 | 1·449 | 0·0821 | 1226·0 | 186·1 | Spur | Spur | — | 140·000 |

[1]) Loc. cit., S. 805.

Wie zu erwarten, steigt die gebildete Wasserstoffsuperoxydmenge an, je besser die Kühlung wird. Da sich die Versuche auf das gleiche Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis beziehen, so stehen die auf die gebildete Wassermenge berechneten Mole (Spalte 4) und die Partialdrucke im abströmenden Gase (Spalte 5) im gleichen Verhältnis.

Anders wieder beim Ozon (Spalte 6 und 7). Je schlechter die Kühlung wird, um so mehr steigt die Ozonmenge an, bis zu einem Maximum, um jenseits desselben wieder abzufallen. Dies lässt sich in folgender Weise erklären.

Bei vollkommener Kühlung wird nahezu alles gebildete Wasserstoffsuperoxyd aus der Flamme herausgerettet, ohne dass es sich unter Ozonbildung zersetzen kann. Wird die Kühlung schlechter, so steigt mit sinkendem Wasserstoffsuperoxyd der Ozonwert, d. h. ein Teil des zerfallenen Wasserstoffsuperoxyds wird jetzt in Form von Ozon wiedergefunden. Bei weiterer Verschlechterung der Kühlung zerfällt auch das gebildete Ozon wieder, bevor es analytisch zu fassen ist. Man erhält dann neben weiter verminderten Wasserstoffsuperoxydwerten auch kleinere Ozonwerte und schliesslich kann selbst bei der Knallgasverbrennung mit der Mikroflamme weder Wasserstoffsuperoxyd noch Ozon erhalten werden.

Betrachtet man das Verhältnis der gebildeten Ozonmenge zu der des Wasserstoffsuperoxyds, so steigt dasselbe von 0 allmählich an, um später wieder abzusinken. Auch bei dieser Versuchsanordnung wird der erreichte Maximalwert nahe gleich 1, bilden sich also im besten Falle ebenso viele Mole Ozon wie Wasserstoffsuperoxyd.

## Auswertung der Versuchsergebnisse.

Da es bei der neuen Versuchsanordnung durch Verbesserung der Kühlung gelang, auch bei Versuchen, bei denen Sauerstoff im Überschuss vorhanden war, Wasserstoffsuperoxyd ohne gleichzeitige Ozonbildung zu erhalten, so muss man annehmen, dass bei den obigen Versuchen nahezu alles in der Knallgasflamme gebildete Wasserstoffsuperoxyd im Kondenswasser erhalten wurde. Es ist also zum ersten Male gelungen, das sogenannte „Knallgasgleichgewicht“ in einem Stadium einzufrieren, das man bisher noch nie in dieser Reinheit beobachtet hat, nämlich bevor das offenbar beim Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds entstehende Ozon auftritt.

Man hat früher allgemein angenommen, dass bei den hohen Temperaturen, welche in Flammen herrschen, und unter der katalysierenden Wirkung des noch nicht aufgeklärten Erscheinungskomplexes,

den wir durch das Wort „Flammenbildung" beschreiben, sich chemische Gleichgewichte einstellen[1]). Erst später haben Haber und seine Schüler[2]) einzelne Fälle aufgefunden und genauer untersucht, bei denen obige Annahme offenbar nicht mehr zutrifft. Ob sich in einer Flamme thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, lässt sich also nicht von vornherein entscheiden, sondern muss für jeden einzelnen Fall erst näher untersucht werden, und das soll für die Mikro-Knallgasflamme im folgenden geschehen. Wir nehmen zunächt an, es herrsche thermodynamisches Gleichgewicht.

Sieht man, wie dies seit langem[3]) geschieht, dass Wasserstoffsuperoxyd als das Primärprodukt der Wasserbildung an, so ergibt sich folgendes Reaktionschema:

$$\begin{array}{ccc} & \text{I} & \\ H_2 + O_2 & \rightleftarrows & H_2O_2 \\ \text{III} \uparrow\downarrow & & \downarrow\uparrow \text{II} \\ & H_2O + {}^1/_2O_2 & \end{array}$$

Wäre in der Knallgasflamme das Gleichgewicht III verwirklicht, so müsste, wenn Gleichgewicht I besteht, auch Gleichgewicht II herrschen.

Nun hat v. Wartenberg und Sieg[4]) Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass sich unter den von ihnen innegehaltenen Versuchsbedingungen aus Sauerstoff und Wasser keine merklichen Mengen Wasserstoffsuperoxyd bilden. Dies kann aber nicht gegen die Annahme sprechen, dass sich in der Knallgasflamme auch Gleichgewicht II einstellt. Denn die v. Wartenbergschen Versuche beziehen sich auf ein Temperaturbereich von 600° bis 1000° C, während in der Knallgasflamme die Temperatur sicherlich um viele hundert Grad höher liegt. Auch fehlt bei diesen Versuchen die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Flamme.

Von den drei in obigem Reaktionsschema vereinigten Reaktionen ist das Gleichgewicht der Wasserbildung (III) bekannt. Kennt man auch das der Wasserstoffsuperoxydbildung (I), so ist damit die Lage des Gleichgewichtes der Reaktion II bestimmt. Da der Wasserstoffsuperoxydpartialdruck direkt gemessen wurde und der Wasserpartialdruck aus den angewandten Sauerstoff- und Wasserstoffmengen leicht

---

[1]) Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 726 (1910). Daselbst ist auch die ältere Literatur angeführt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 591 (1913); **88**, 641, 670 (1914).

[3]) Siehe z. B. Haber, Thermodynamik der technischen Gasreaktion, München und Berlin 1905, S. 112.

[4]) Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 2192 (1920).

zu berechnen ist, so kann man auch umgekehrt verfahren und aus diesen beiden Werten und der bekannten Gleichgewichtskonstante der Reaktion II die Temperatur der Knallgasflamme zu berechnen versuchen. Die Nernstsche Näherungsgleichung lautet auf diese Reaktion angewandt:

$$\log \frac{p_{H_2O_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = -\frac{4.380}{T} - 0.87 \log T - 2 \text{ [1]}. \qquad (2)$$

Für alle Versuche, bei denen keine Ozonbildung beobachtet werden konnte, also das Wasserstoffsuperoxyd nahezu vollständig aus dem Gleichgewicht herausgerettet wurde, gibt es keine positiven Temperaturen, die obige Gleichung befriedigen. Man muss vielmehr die Konstante $-2$ dieser Gleichung durch den Wert $+2.2$ ersetzen, um zu einer empirischen Beziehung zu kommen, welche die beobachteten Konzentrationsverhältnisse richtig wiedergibt. Dann berechnet sich nämlich aus unseren Versuchen für die Mikro-Knallgasflamme eine Temperatur von 1900° bis 1950° C, also ein immerhin recht möglicher Wert.

Nimmt man für die Wasserdissoziation III, die experimentell in einem grossen Temperaturbereich geprüfte Beziehung

$$\log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{25.200}{T} - 1.75 \log T + 1.2 \text{ [2]} \qquad (3)$$

und berechnet aus dieser den Partialdruck des Wasserstoffs, so muss man, um zu mit obiger Berechnung übereinstimmenden Temperaturwerten zu gelangen, auch für das Gleichgewicht I eine empirische Beziehung aufstellen. Diese kann man z. B. aus der Nernstschen Näherungsformel:

$$\log \frac{p_{H_2O_2}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}} = \frac{8.300}{T} - 1.75 \log T - 1.4 \text{ [3]} \qquad (1)$$

erhalten, wenn man in derselben für die Konstante den Wert $+2.8$ einsetzt.

Eine zweite Möglichkeit, die beobachteten Erscheinungen zu erklären, bietet die folgende Betrachtung. Wir machen die Annahme, dass in der Flamme zwar die Reaktion I $H_2 + O_2 \rightleftarrows H_2O_2$ bis zum Gleichgewicht abläuft, die Zeit aber nicht ausreicht, dass sich das so gebildete Wasserstoffsuperoxyd mit dem Wasser ins Gleichgewicht setzt,

---

[1] v. Wartenberg, loc. cit., S. 2197.

[2] F. Politzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten, Stuttgart 1912, S. 70.

[3] v. Wartenberg, loc. cit., S. 2197.

dass sich also auch das im obigen Schema mit II bezeichnete Gleichgewicht einstellt. Aus Gleichung (1) kann man dann, da die Konzentrationen von Wasserstoffsuperoxyd, Sauerstoff und Wasser bekannt sind, für jeden Versuch die Temperatur berechnen, bei welcher sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Für diese Berechnung eignen sich nur diejenigen Versuche, bei denen infolge hinreichend schneller Abschreckung keine merkbaren Mengen Ozon mehr nachweisbar waren. Für diese berechnen sich die folgenden Temperaturen.

Tabelle 4.

| Nr. | $\frac{H_2}{2O_2}$ | Mikroatm. $H_2O_2$ | $T$ abs. |
|---|---|---|---|
| 45 | 0·0821 | 186·1 | 1900 |
| 2 | 0·0876 | 136·7 | 1960 |
| 1 | 0·0890 | 181·4 | 1920 |
| 7 | 0·1092 | 231·9 | 1890 |
| 8 | 0·1109 | 262·0 | 1880 |
| 4 | 0·2747 | 498·0 | 1810 |
| 6 | 0·3257 | 117·8 | 2050 |

Diese müssen über den in der Flamme tatsächlich herrschenden Temperaturen liegen, da sowohl die Ballastwirkung des überschüssigen Sauerstoffs, wie die nie ganz zu vermeidende Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung die Werte nach der gleichen Seite entstellen. Bei Versuch 4 liegt die berechnete Temperatur der wahren am nächsten. Nach diesen Berechnungen würde die Temperatur der stark gekühlten Mikroflamme zwischen 1500° und 1550° C liegen.

Eine dritte Erklärungsmöglichkeit ist die folgende. Das in der Flamme durch einen Zweierstoss unter Ausstrahlung der überschüssigen Energie gebildete Wasserstoffsuperoxyd wird so schnell aus der Reaktionszone entfernt, dass es keine hinreichende Gelegenheit hat, sich durch Zusammenstösse mit den anderen Molekülarten mit diesen ins Gleichgewicht zu setzen. Dann ist die erzielte Übereinstimmung zwischen Experiment und Gleichgewichtslehre rein zufälliger Natur und lediglich durch die für diese Versuche gewählte Versuchsanordnung bestimmt. Durch noch schroffere Abkühlung müsste es dann möglich sein, noch um mehrere Zehnerpotenzen höhere Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen zu erhalten, im besten Falle sogar allen in der Flamme umgesetzten Wasserstoff bzw. Sauerstoff als Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen. —

Die Bildung von Ozon bei der Knallgasverbrennung erfolgt, wie durch die obigen Versuche bewiesen wurde, im Einklang mit der von

v. Wartenberg früher aufgestellten Hypothese sekundär beim Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds ausserhalb der Flamme. Die Versuche von Manchot und Baur[1]), durch welche mittels der Silberblechreaktion Ozon in der Knallgasflamme nachgewiesen sein soll, sprechen nicht gegen diese Auffassung. Denn wir sind mit v. Wartenberg[2]) darin einig, dass diese Reaktion auch von einem anderen Oxydationsmittel hervorgerufen sein kann. Dies ist wohl der atomare Sauerstoff, der beim Zerfall des primär gebildeten Wasserstoffsuperoxyds entsteht. In dieser Auffassung werden wir durch die Beobachtung bestärkt, dass, wie wir bewiesen haben, je besser die Abschreckung wird, um so weniger Ozon aus der Knallgasflamme herausgerettet werden kann. Im Gegensatz hierzu wird die Silberblechreaktion um so stärker, je mehr man sie in die Flamme hineinverlegt. Sie ist also dort am stärksten, wo nach unseren Versuchen überhaupt kein Ozon vorhanden ist.

Die Ozonbildung erfolgt nach unseren Versuchen vielmehr in der Weise, dass bei ungenügender Abschreckung das in der Flamme gebildete Wasserstoffsuperoxyd zunächst in Wasser und atomaren Sauerstoff zerfällt: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$. Dieser vereinigt sich dann entweder zu molarem Sauerstoff, oder er tritt mit molarem Sauerstoff zu Ozon zusammen: $O + O \rightarrow O_2$ oder $O + O_2 \rightarrow O_3$.

Der Auffassung v. Wartenbergs, dass sich das Ozon durch Zusammentritt von drei Atomen atomaren Sauerstoffs bildet, können wir nicht beitreten. Die Anzahl der Sauerstoffatome ist im Vergleich zu der des molaren Sauerstoffs so klein, dass die Wahrscheinlichkeit, dass drei Atome atomarer Sauerstoff zusammenstossen gegen die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstösse von atomarem mit molarem Sauerstoff verschwindend klein ist.

Da sich aus 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd also im besten Fall nur 1 Molekül Ozon bilden kann, so kann, wenn man sich auf den Boden des zweiten der oben genannten Erklärungsversuche stellt, die Summe der gefundenen Wasserstoffsuperoxyd- plus Ozonpartialdrucke höchstens gleich dem Gleichgewichtspartialdruck des Wasserstoffsuperoxyds in der Knallgasflamme werden. Bei denjenigen unserer Versuche, bei welchen neben Wasserstoffsuperoxyd auch Ozon entstand, ist die Summe der gebildeten Wasserstoffsuperoxyd- plus Ozonmenge in keinem Falle so gross wie die Wasserstoffsuperoxydmenge bei den Versuchen, bei denen kein Ozon entstand. Von uns ist also der un-

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **133**, 341 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 285 (1924).

wahrscheinlich günstige Fall, dass alles zersetzte Wasserstoffsuperoxyd in Ozon umgewandelt wurde, niemals erreicht worden. Auch wenn man die von v. Wartenberg gefundenen Werte[1]) in dieser Weise umrechnet, kommt man nicht zu dem für die betreffende Temperatur zu erwartenden Wasserstoffsuperoxyd-Gleichgewichtsdrucken. Neuerdings hat Hofmann[2]) quantitative Versuche über die Ozonbildung in Flammen angestellt, bei denen er aber nur die Ozon- und nicht die gleichzeitig gebildete Wasserstoffsuperoxydmenge gemessen hat. Berechnet man aus den von Hofmann gefundenen Ozonpartialdrucken unter der oben begründeten Annahme, dass 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd beim Zerfall 1 Molekül Ozon bildet, die Partialdrucke des primär gebildeten Wasserstoffsuperoxyds, und aus diesen nach der oben aufgestellten Gleichung (2) die Flammentemperaturen, so erhält man die in Spalte 4 von Tabelle 5 zusammengestellten Werte.

Tabelle 5.

| Nr. | $\frac{H_2}{2\,O_2}$ | $H_2O_2\,p\,10^{-5}$ | $T$ abs. |
|---|---|---|---|
| 1 | 0·0375 | 4·65 | 1730 |
| 2 | 0·030 | 6·5 | 1940 |
| 3 | 0·025 | 6·0 | 1980 |
| 4 | 0·010 | 5·2 | 2400 |
| 5 | 0·011 | 5·3 | 2340 |

Die aus den Hofmannschen Versuchen für die gekühlte Knallgasflamme errechneten Temperaturen stimmen also innerhalb der bei solchen Versuchen naturgemäss grossen Fehlergrenzen mit den von uns gefundenen Temperaturen überein.

## Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe der Mikroflamme die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon in der Wasserstoff—Sauerstoffflamme studiert, und dabei gefunden, dass man bei optimaler Kühlung neben Wasser nur Wasserstoffsuperoxyd erhält. Nimmt man an, dass sich in der Knallgasflamme ein Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd entsprechend dem Schema

$$\begin{array}{ccc} & \text{I} & \\ H_2 + O_2 & \rightleftarrows & H_2O_2 \\ \text{III}\ \uparrow\downarrow & & \downarrow\uparrow\ \text{II} \\ & H_2O + {}^1/_2\,O_2 & \end{array}$$

[1]) Loc. cit., S. 2198.

[2]) K. A. Hofmann und P. Kronenberg, Ber. d. D. Chem. Ges. **57**, 1200 (1924).

einstellt, so lassen sich diese Gleichgewichte nicht durch die Nernstschen Näherungsformeln beschreiben. Macht man hingegen die Annahme, dass die Zeit zur Einstellung des vollständigen Gleichgewichts nicht ausreicht, sondern dass zwar die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd entsprechend der obigen Gleichung I stattfindet, dieses sich aber mit dem nach Gleichung III gebildeten Wasser nicht ins Gleichgewicht setzt, so kann man aus der Nernstschen Näherungsgleichung die Flammentemperatur errechnen. Man erhält dann aus den für eine solche Berechnung günstigsten Versuchen für die starkgekühlte Mikroknallgasflamme Temperaturen zwischen 1500° und 1550° C, also solche, die mit den zu erwartenden Werten nicht im Widerspruch stehen. Doch kann die gefundene Übereinstimmung auch rein zufällig sein und sich die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf solche Reaktionen als unberechtigt erweisen, da die Zeit zur Einstellung des statistischen Gleichgewichtes nicht ausreicht.

Die Ozonbildung findet erst ausserhalb der Knallgasflamme und nur dann statt, wenn die Abschreckung der Flammengase nicht stark genug ist, um den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds zu verhindern. In diesem Falle zersetzt sich dieses Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und atomaren Sauerstoff. Ob die hierbei entstehenden Sauerstoffatome sich zu molarem Sauerstoff vereinigen oder mit molarem Sauerstoff Ozon liefern, hängt nur vom Verhältnis der Konzentrationen von atomarem zu molarem Sauerstoff ab. Ein starker Sauerstoffüberschuss ist daher für eine gute Ozonausbeute günstig. Ein Mangel an molarem Sauerstoff aber, wie er z. B. bei der umgekehrten Knallgasflamme herrscht, verhindert die Ozondildung auch bei unzureichender Abschreckung des Wasserstoffsuperoxyds vollständig.

# Gasdichtebestimmungen mit der Schwebewage.

## I. Verschiedene Wageformen, ihre Leistungsfähigkeit und Herstellung.

Von

**Alfred Stock** und **Gerhard Ritter.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 11. 25.)

1. Wie Flüssigkeitsdichten lassen sich Gasdichten nach dem Archimedischen Prinzip des Auftriebes bestimmen. Die leichte Hohlkugel *A* (Fig. 1) am einen Ende des Wagebalkens *B*, der auf der anderen Seite das volle Gegengewichtchen *C* trägt, erfährt einen um so grösseren Auftrieb, je dichter das umgebende Gas ist. Hat man die Wage z. B. mit Luft „geeicht", d. h. mit dem Manometer *D* festgestellt, bei welchem Druck sie auf Null einsteht, wenn das Gehäuse *E* Luft enthält, so kann man die Normal-(N.-)Dichte (die Dichte bei 0°, 760 mm) eines anderen Gases bestimmen, indem man das Gehäuse mit diesem füllt, den Druck ändert, bis wieder die Nullstellung erreicht, d. h. die Dichte des Gases ebenso gross ist wie vorher diejenige der Luft, und den Druck an *D* abliest. Temperaturgleichheit vorausgesetzt, verhalten sich die N.-Dichten beider Gase umgekehrt wie die abgelesenen Drucke (wenn man die Abweichung von den einfachen Gasgesetzen ausser Betracht lässt).

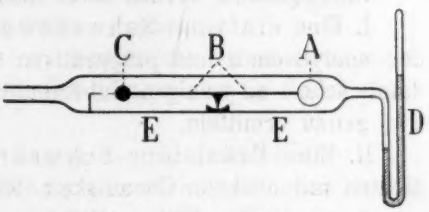


Fig. 1.

2. Eine ähnliche „Schwebewage" lässt sich als Mikrowage verwenden, wenn man z. B. *C* durch ein die zu wägenden Gegenstände aufnehmendes Schälchen ersetzt und die Luftdrucke bestimmt, bei denen die Wage einsteht. Aus den Drucken sind die Gewichte abzuleiten. Auf diese Anwendungsart sei in unserer heutigen Mitteilung nicht näher eingegangen.

3. Für beide Zwecke, Gasdichtebestimmung und Mikrowägung, ist die Schwebewage in vereinzelten Fällen schon benutzt worden[1]). Hierüber findet sich ein ausführlicher, alle konstruktiven Einzelheiten berücksichtigender Bericht von F. Emich in Abderhaldens „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden“[2]), auf den wir, auch bezüglich der Literaturstellen der von uns erwähnten Arbeiten, verweisen.

Im Grundgedanken gleich, unterschieden sich die Wagen in Einzelheiten, z. B. im Material (Glas, Quarz) und in der Lagerung des Wagebalkens.

4. Gegenüber der üblichen Wägung bietet die Schwebewage für die Gasdichtebestimmung, zumal wenn man sich für die Handhabung der Gase des von uns ausgebildeten Vakuumverfahrens[3]) bedient, durch die Vereinfachung des Arbeitens, durch den Fortfall aller Wägungen und verwickelten rechnerischen Korrektionen, durch die Genauigkeit der Ergebnisse so wesentliche Vorteile, dass sie die Gaswägung, wo es irgend geht, verdrängen sollte. Wir haben uns deshalb, zunächst veranlasst durch die Notwendigkeit, die Gasdichten sehr kleiner Mengen flüchtiger Borverbindungen zu bestimmen, eingehend mit ihr beschäftigt und ihre Fehlerquellen und ihre günstigste Konstruktion planmässig untersucht.

Im folgenden werden zwei Ausführungsarten beschrieben:

I. Eine einfache Schwebewage[4]) (Sw.) für gewöhnliche Zwecke der analytischen und präparativen Chemie. Die Gasdichte lässt sich damit schon an wenigen Kubikzentimetern Gas schnell auf mindestens 1% genau ermitteln.

II. Eine Präzisions-Schwebewage (P.-Sw.), welche die Gasdichten mit höchster Genauigkeit (bis auf $^1/_{100}$%), wenigstens so genau wie durch die sorgfältigste Wägung, zu bestimmen erlaubt.

5. Oft, z. B. wenn für die Gasdichtebestimmungen nur beschränkte und wechselnde Gasmengen zur Verfügung stehen oder wenn man,

---

[1]) Für die unmittelbare Gasdichtebestimmung von F. W. Aston (Dichte des *Ne*), Proc. Roy. Soc. **89** (A), 440 (1914) und T. S. Taylor (*He* und *H*) Phys. Review **10**, 653 (1917). Einige Forscher bedienten sich nach dem Vorbilde von Steele und Grant, Proc. Roy. Soc. **82** (A), 580 (1909), der Schwebewage für Zwecke der Gasdichtebestimmung, indem sie damit kleine, in Kügelchen eingeschmolzene Gasmengen abwogen (z. B. *Ra*-Emanation, Gray und Ramsay, Proc. Roy. Soc. **84** (A), 536 (1911).

[2]) Band 9, 1919, S. 55—147.

[3]) Das unter Ausschliessung von Luft, Feuchtigkeit, Fett die Gase nur mit Glas und Quecksilber in Berührung bringt; vgl. die zusammenfassende Beschreibung: Ber. **54** (A), 142 (1921).

[4]) Vorläufige Erwähnung: Stock und Siecke, Ber. **57**, 562 (1924).

wie bei Atomgewichtsbestimmungen, die Dichte desselben Gases unter verschiedenen Drucken messen muss, um sie auf unendliche Verdünnung extrapolieren zu können, ist es nötig, die Nullstellung der Schwebewage zu verändern. Dies lässt sich bei der bisher betrachteten Form nur auf umständliche Weise erreichen: Man muss das Gehäuse öffnen und die Gleichgewichtslage durch Änderung des Gegengewichtes $C$ oder durch Anbringen von Zusatzgewichten regeln.

6. Diese Schwierigkeit wird beseitigt, und die Schwebewage gewinnt ausserordentlich an Brauchbarkeit, wenn man eine magnetische Nullpunktsregelung anwendet. Hierzu wird am Wagebalken (Fig. 2) ein leichter Dauerstabmagnet ($A$) angebracht. Nähert man der Wage einen Pol eines zweiten Magneten ($B$), so wird sie infolge der Anziehung der ungleichnamigen und der Abstossung der gleichnamigen Pole aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben. Durch passendes Einstellen von $B$ lässt sich die Nullstellung innerhalb weiter Grenzen nach Belieben verändern (Magnet-Schwebewage). An die Stelle des verschiebbaren Dauermagneten $B$ kann ein regulierbarer Elektromagnet treten.

Fig. 2.

7. Man kann auch den Auftrieb, den die Hohlkugel in einem bestimmten Gase erfährt, durch magnetische Kraft ausgleichen und aus deren Grösse Messung des Abstandes beim Dauermagneten, der Stromstärke beim Elektromagneten) die Gasdichte ableiten (magnetische Gasdichtebestimmung).

Für gewöhnliche Wägezwecke hat man magnetische Kräfte schon benutzt, indem man die für das Wägegut bestimmte Wageschale mit einem Magneten versah und ihn der Einwirkung eines Elektromagneten unterwarf; vgl. z. B. die in dem genannten Emichschen Berichte beschriebenen Mikrowagen von Ångström, Urbain und Emich[1]).

## A. Allgemeines über die Schwebewagen; Fehlerquellen und ihre Vermeidung.

### a) Der Wagekörper.

8. Bezüglich der Forderungen, die der Wagebalken erfüllen muss, damit die Wage möglichst empfindlich ist, unterscheiden sich die Verhältnisse wenig von denen bei einer gewöhnlichen Wage.

[1]) In der Emichschen Zusammenstellung ist eine schon viel früher beschriebene „Präzisionswage nach Art des Elektrodynamometers“ von Kruspe, D. R. P. 102936 vom 27. Januar 1898, nicht erwähnt.

Als Mass der Empfindlichkeit diente uns die Luftdruckänderung, die nötig war, um einen Zeigerausschlag von 1 mm hervorzurufen. Der gläserne Wagekörper war einschliesslich Zeiger und Hohlkugel etwa 15 cm lang und wog $1^1/_2$ g; er schwang auf zwei Stahlspitzen in Korundnäpfchen (unten genauer beschrieben; vgl. 16).

9. Wie bei der gewöhnlichen Wage steigt die Empfindlichkeit mit der Schwingungsdauer (ein Hin- und Hergang des Zeigers):

| Schwingungsdauer in Sekunden | Luftdruckänderung für 1 mm Zeigerausschlag in mm |
|---|---|
| $3^1/_2$ | 45 |
| 4 | 35 |
| 6 | 15 |
| 7 | 9 |
| 8 | 6 |
| 10 | 4 |
| 13 | $3^1/_2$ |
| 15 | $2^1/_2$ |

Von etwa 10 Sekunden Schwingungsdauer an nimmt die Empfindlichkeit verhältnismässig wenig zu. Für den praktischen Gebrauch genügen Schwingungsdauern von 10 (bei der Sw.) bis 20 (P.-Sw.) Sekunden vollauf; höhere sind übrigens nicht leicht zu erhalten. 1 mm Luftdruckänderung entspricht dann bei der Sw. etwa $^1/_2$ mm Ausschlag. Die Empfindlichkeit der P.-Sw. lässt sich so steigern, dass 1 mm Druckänderung auch mindestens etwa 1 mm Ausschlag gibt.

Die Empfindlichkeit der Wage bleibt sich bei verschiedenen Gasdrucken (0 bis 760 mm) annähernd gleich. Kleinen Druckänderungen (von einigen Millimetern) sind die Ausschläge proportional.

10. Auch die Schwebewage muss, damit sie von Temperaturänderungen nicht beeinflusst wird, möglichst gleicharmig sein, die Schwerpunkte der Hohlkugel und des Gegengewichtes also in gleichem Abstand von der Schwingungsachse. Bei Gleicharmigkeit des gläsernen Balkens der Sw. fanden wir die N.-Dichte des untersuchten Gases praktisch übereinstimmend, wenn sich die Temperaturen bei den Messungen zwischen 15° und 22° bewegten. Verhielten sich dagegen die Längen der beiden Wagearme wie 4:3, so führte schon 1° Temperaturänderung zu einem Unterschied der N.-Dichte von 0·2%.

Auf genaue Gleicharmigkeit kommt es weniger an, wenn der Wagebalken aus Quarz (geringe Wärmeausdehnung) besteht oder wenn alle Messungen bei gleicher Temperatur ausgeführt werden.

11. Bei der Leichtigkeit der Wagen macht es nicht viel aus, ob der Balken aus einem einfachen Stäbchen besteht oder ob er durch Dreieck- oder Rautenform versteift ist.

Bezüglich des Balkengewichtes braucht man nicht zu ängstlich zu sein. Selbst Verdoppelung änderte — sofern die Schwingungsdauer dieselbe blieb — die Empfindlichkeit wenig.

12. Wir prüften, wie weit Druckänderungen das Volumen der dünnwandigen Hohlkugeln der Wagen beeinflussen und da-

durch Messungsfehler verursachen können. Voraussetzung für einwandfreie Gasdichtebestimmungen ist natürlich, dass das Volumen der Kugel in beiden zu vergleichenden Gasen genau dasselbe ist. Handelt es sich um Gase, deren spezifische Dichten recht verschieden sind, so weichen ja auch die gleicher Wageeinstellung entsprechenden Drucke erheblich voneinander ab.

Bei unseren diesbezüglichen Versuchen entsprachen die Hohlkugeln in ihren Abmessungen den an der P.-Sw. verwendeten; sie trugen Kapillaren und waren bis in diese hinein mit Quecksilber gefüllt. Bei der Messung tauchten sie bis zur Höhe der inneren Quecksilberkuppe in Quecksilber. Wir beobachteten die Quecksilberstellung in den Kapillaren, während aussen Atmosphärendruck herrschte und innen der Druck verändert wurde.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Durchmesser der Kugel . . . . . | 29·7 mm | 29·7 mm | 31·0 mm |
| Volumen „ „ . . . . . | 13·1 cm³ | 13·8 cm³ | 14·3 cm³ |
| Gewicht „ „ . . . . . | 1·55 g | 0·90 g | 0·77 g |
| Volumenverkleinerung gegenüber dem Volumen bei Atmosphärendruck | | | |
| bei 17—18 mm Innendruck in mm³ . . | 3·6 (0·030%) | 7·9 (0·057%) | 6·5 (0·046%) |
| desgl. bei 20 cm „ „ „ . . | 2·1 (0·015%) | 3·2 (0·023%) | 3·9 (0·026%) |
| „ „ 39 „ „ „ „ . . | 1·3 (0·010%) | 1·6 (0·010%) | 2·5 (0·017%) |
| „ „ 57 „ „ „ „ . . | 0·7 (0·005%) | 0·9 (0·006%) | 1·0 (0·004%) |

Die Volumenänderungen, grösser bei niedrigen als bei höheren Innendrucken, sind so geringfügig (bei den kleineren Hohlkugeln der gewöhnlichen Sw. noch erheblich kleiner), dass sie praktisch die Messungsergebnisse nicht beeinflussen können, wenn sich die beiden miteinander zu vergleichenden Gase nicht allzu sehr in ihrer Dichte voneinander unterscheiden. Dies muss man bei genauen Messungen auch schon aus anderen Gründen vermeiden.

13. Als **Material** für die Sw. genügt gewöhnliches **Glas**. Für die P.-Sw. zogen wir **Quarz** wegen seiner kleinen Wärmeausdehnung, seiner chemischen Widerstandsfähigkeit und vor allem auch deshalb vor, weil er bekanntermassen, im Gegensatz zu Glas, fast kein Adsorptionsvermögen für Gase und Wasserdampf besitzt.

### b) Die Lagerung des Wagebalkens.

14. Für das befriedigende Arbeiten der Wage sind Art und Güte der **Schwingungsvorrichtung** von entscheidender Bedeutung. Die Lagerung des Wagebalkens muss derart sein, dass sich die Nullstellung von einer Messung zur anderen nicht ändert und dass sie

einigermassen unempfindlich gegen Erschütterungen ist. Von den beiden grundsätzlich verschiedenen Möglichkeiten, Torsionsaufhängung und freie Schwingung, wählten wir die zweite.

Genaues Gleichbleiben des Nullpunktes war nach den Erfahrungen verschiedener Forscher (z. B. von Steele und Grant) bei Torsionslagerung nicht zu erwarten. Zudem hätte die unumgängliche Länge der Torsionsquarzfäden das Wagegehäuse umständlich gemacht und dessen Volumen vergrössert, während es darauf ankam, es recht klein zu halten, um auch mit wenig Gas noch genaue Dichtebestimmungen vornehmen zu können.

15. Für frei schwingende Wagen hat man bisher folgende Lagerungsarten benutzt:

a) Eine am Wagebalken befestigte Schneide schwingt, ähnlich wie bei den gewöhnlichen Analysenwagen, auf einer ebenen oder rinnenförmigen Unterlage. So waren die von Steele und Grant, von Gray und Ramsay und von Aston benutzten Schwebewagen eingerichtet.

b) Am Balken angebrachte Achatpfannen ruhen auf Achatspitzen (Stückrath).

c) Der Balken ist an Kokonfäden (Ångström) oder an feinsten, nur einige $\mu$ starken Quarzfäden (Petersson) leicht beweglich aufgehängt.

16. Nach vielem Probieren mit diesen und anderen Vorrichtungen fanden wir es am vorteilhaftesten[1]), den Wagebalken auf zwei voneinander etwa 10 mm entfernten Stahlspitzen (Nähnadeln) in kleinen kugelig geschliffenen, polierten Korundnäpfchen schwingen zu lassen. Solche Näpfchen ($2^1/_2$ mm Durchmesser, $^1/_2$ mm tief) sind als „untere (Saphir-)Steinlager für Elektrizitätszähler" zu nicht teurem Preise zu kaufen (z. B. von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft).

Die Nadeln werden in dünne kurze Röhrchen, die seitlich am Wagebalken angebracht sind, eingekittet. Ihre anfangs scharfe Spitze schleift sich, wie mikroskopisch festzustellen ist, bei längerem Gebrauch rundlich ab, ohne dass dies der Empfindlichkeit der Wage nennenswerten Abbruch täte. Auch die chemische Angreifbarkeit des Stahles (bei Ausschluss von Wasser übrigens nur gering) hat uns niemals Schwierigkeiten bereitet; die Nadeln blieben dauernd blank. Nötigenfalls könnte man sie vergolden oder verplatinen.

### c) Wagegehäuse und Wagegestell.

17. Zur Aufnahme der Schwebewage dient ein längliches gläsernes Gehäuse (vgl. Fig. 3 und 6). Es muss der Wage etwas Spielraum zum Schwingen gewähren, ohne unnötig grosses Volumen zu haben, damit man bei den Dichtebestimmungen mit wenig Gas auskommt.

18. Die Wage ruht in einem Gestell (vgl. Fig. 7), in dem sie in das Gehäuse eingeschoben wird. In diesem muss das Gestell mit so starker Reibung gleiten, dass es durch leichtere Erschütterungen nicht aus seiner Lage gebracht wird. Es trägt:

a) die beiden Näpfchen, in denen die Wage schwingt,

b) den Glasmassstab (oder Gegenzeiger), vor denen der Zeiger der Wage spielt und an dem man die „Nullstellung" der Wage beobachtet,

c) einige Glasfedern, die sich gegen das Gehäuse pressen und die feste Lage des Gestelles sichern,

d) zwei Anschlagdornen, welche die Schwingungen der Wage begrenzen.

---

[1]) Wir konnten dabei von Erfahrungen ausgehen, die uns Herr K. Bennewitz dankenswerterweise zur Verfügung stellte.

### d) Die Druckmessung.

19. Das Rohr des Manometers muss so weit sein, dass es einwandfreie Quecksilberkuppenbildung und Druckablesung auch ohne Klopfen gewährleistet. Klopfen ist wegen der damit verbundenen Erschütterung der Wage bei Präzisionsmessungen zu vermeiden.

Zur Druckablesung dient am besten ein (bei Präzisionsmessungen geeichter) Spiegelmassstab, den man mit einer Fernrohrlupe oder, wo es auf höchste Genauigkeit ankommt, zur sicheren Vermeidung des Parallaxenfehlers mit einem Kathetometer abliest. Natürlich hat man bei genauen Messungen die Höhe der Quecksilberkuppen und die Temperaturen des Quecksilbers zu bestimmen und bei der Rechnung die entsprechenden Korrektionen anzubringen[1]).

### e) Der Einfluss der Temperatur.

20. Temperaturschwankungen schädigen die Messungen zunächst, da die Wage niemals völlig gleicharmig ist, durch die verschiedene Ausdehnung der beiden Wagearme (vgl. 10). Viel störender aber sind die Strömungen, die sie in dem das Gehäuse füllenden Gase hervorrufen. Diese beeinflussen die Stellung der Wage um so mehr, je höher der Druck des Gases ist. Aber selbst bei so niedrigen Drucken wie dem Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur machen sie sich noch bemerkbar, wie uns folgende Beobachtung lehrte:

Befand sich die P.-Sw. in ihrem mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe bis zum Äussersten evakuierten Gehäuse, so genügte es, ihr auf einer Seite von unten die Hand zu nähern, um sie hier zum Steigen zu bringen. Dies ist zugleich ein augenfälliger Beweis für die grosse Empfindlichkeit der Schwebewage. Die Erscheinung blieb aus, wenn man den im „Vakuum“ noch vorhandenen Quecksilberdampf mit flüssiger Luft niederschlug.

21. Die Sw., an die kleinere Genauigkeitsansprüche gestellt werden, verträgt das Arbeiten bei Zimmertemperatur. Man schützt sie vor grösseren Temperaturschwankungen, besonders vor der Erwärmung durch den Beobachter, indem man sie mit einem Kästchen aus Pappe umgibt. Die Messtemperatur liest man an einem innerhalb des Gehäuses liegenden Thermometer ab (siehe Fig. 3).

22. Bei der P.-Sw. muss die Messung bei genau gleichbleibender Temperatur vorgenommen werden. Als solche empfiehlt sich 0°. Das Gehäuse unserer P.-Sw. befindet sich deshalb (siehe Fig. 9) in einem mit Eis und Wasser gefüllten Thermostaten. Es ist merkwürdig, dass diese einfache Massnahme von den bisherigen Be-

[1]) Kuppenkorrektion nach Schleiermacher-Delcros (Landolt-Börnsteins-Tabellen, 5. Aufl., 1923, S. 72).

nutzern der Schwebewagen noch niemals angewendet worden ist, obwohl man sich im übrigen alle Mühe gegeben hat, die Genauigkeit der Messungen auf die Spitze zu treiben. Man suchte sich gelegentlich dadurch zu helfen, dass man die Wage mit einer starkwandigen Metallhülle umgab.

Erst durch das Arbeiten bei 0° wird die Schwebewage zu einem wirklichen Präzisionsinstrument.

Zur Füllung des Thermostaten nimmt man destilliertes Wasser und reines Eis. Die Füllung soll für einen Arbeitstag ausreichen, ohne dass Eis nachgegeben zu werden braucht, da hierbei Erschütterung der Wage und Verschiebung ihrer Gleichgewichtslage kaum zu vermeiden sind. Hatte die Wage Zimmertemperatur, so dauert es lange Zeit, bis sie sich in dem 0°-Bad selbst auf 0° abkühlt. Man lässt sie gasgefüllt, nicht evakuiert, im Thermostaten stehen, weil der Temperaturausgleich dann schneller erfolgt (in weniger als 1 Stunde; im Vakuum erst in mehreren Stunden).

Ein Vorteil der Arbeitstemperatur 0° ist auch, dass sich die Berechnung der Normal- (auf 0°, 760 mm bezogenen) Gasdichten vereinfacht.

### f) Die Magnet-Schwebewage.

23. Der kleine Dauermagnet wird zweckmässigerweise in ein röhrenförmiges Stück des Wagebalkens eingeschmolzen, um Berührung und Reaktion mit den untersuchten Gasen auszuschliessen (vgl. Fig. 5 und 8). Man befestigt ihn in dem Röhrchen mit etwas Marineleim so, dass sein Mittelpunkt möglichst genau in der Schwingungsachse (Verbindungslinie der beiden Nadelspitzen) liegt. Auch der für die Nullpunktsverschiebung dienende Dauer- oder Elektromagnet muss symmetrisch zur Schwingungsebene der Wage angebracht werden, damit er keine seitlichen Drehungskräfte ausübt.

24. Es ist zu beachten, dass benachbarte Eisenteile (auch stromdurchflossene Leitungsdrähte) die Magnetwirkungen beeinflussen; vgl. 67, 68 und 83. Die Lage dicht an der Wage stehender eiserner Gegenstände (Stative, Klammern usw.) darf also während der Messungen nicht geändert werden. Muss man einen solchen Gegenstand zwischen zwei Messungen entfernen, so bezeichnet man den Platz, damit er bei der nächsten Messung wieder genau ebenso hingestellt wird.

### g) Das Messverfahren.

25. Will man die N.-Dichte (Molekulargewicht) eines Gases oder Dampfes bestimmen, so ermittelt man zunächst, bei welchem Drucke die Wage in einem Vergleichsgas bekannter Dichte auf Null einsteht. Dann wird das Vergleichsgas durch das Versuchsgas ersetzt. Man ändert den Druck, bis die Wage wieder genau ihre alte Lage einnimmt und liest ihn am Manometer ab. Darauf wiederholt man die Messung mit dem Vergleichsgas. Findet man hierbei innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen den gleichen Druck wie vorher, so ist dadurch bewiesen, dass der Nullpunkt der Wage während der Messungen unverändert geblieben ist. Hiervon muss man sich immer überzeugen (vgl.

das unter 30 über Erschütterung der Wage Gesagte). Bei längeren Messungsreihen bringt man abwechselnd Vergleichsgas und Versuchsgas in das Gehäuse.

26. Zur Festlegung und Beobachtung der Stellung der Wage („Nullstellung") kann man sich einer in $^1/_1$ oder $^1/_5$ mm geteilten Glasteilung bedienen, die dicht hinter dem Zeiger der Wage im Wagegestell befestigt ist (Fig. 7). Meist ist es vorteilhafter, statt dessen einen dem Wagezeiger möglichst genau und dicht gegenüberstehenden Gegenzeiger zu benutzen. Man verliert dabei zwar die Möglichkeit, die Ausschläge der schwingenden Wage zu messen, gewinnt aber den Vorteil, dass die Beobachtung der Wagestellung verschärft wird, weil Zeiger und Gegenzeiger in einer Ebene liegen. Für genauere Ablesungen empfiehlt sich auch hier die Fernrohrlupe, mit der man ablesen kann, ohne dem Apparat nahe zu kommen und ihn zu erwärmen. Eine Beleuchtungs- und Ablesevorrichtung für die im 0°-Bade stehende Wage wird später beschrieben (58).

27. Als Vergleichsgas empfiehlt sich für Bestimmungen mit der Sw. der Einfachheit halber atmosphärische Luft. Für genaueste Messungen kommt Luft nicht in Betracht, da nach verschiedenen neueren Arbeiten ihre Dichte kleinen Schwankungen unterliegt. Ganz geklärt ist diese Frage freilich noch nicht; in Deutschland hat man sie unseres Wissens noch kaum untersucht. Wir beabsichtigen, sie demnächst mit Hilfe dieser neuen besonders zuverlässigen Dichtebestimmungsverfahren zu prüfen.

Für die genauen Dichtemessungen mit der P.-Sw. eignet sich nach unseren Erfahrungen als Vergleichsgas ausgezeichnet das Äthylen. Es lässt sich leicht ganz rein darstellen. Da es mit flüssiger Luft zu kondensieren ist, kann man dieselbe Menge immer wieder verwenden.

Bei den abwechselnden Messungen mit Vergleichs- und Versuchsgas ist sorgfältig darauf zu achten, dass das eine Gas aus der Wageapparatur vollständig entfernt ist, ehe das andere hineingelassen wird. Zur Sicherheit empfiehlt es sich, die Vollständigkeit des Vakuums mit dem McLeodschen Manometer zu prüfen.

Damit die Drucke von Vergleichs- und Versuchsgas bei den Messungen voneinander wenig verschieden sind, wird man im Einzelfalle nach Möglichkeit ein Vergleichsgas wählen, dessen Dichte derjenigen des Versuchsgases nahekommt.

### h) Die Berechnung der Resultate.

28. Steht die Wage in beiden Gasen gleich ein, so verhalten sich die N.-Dichten umgekehrt wie die Drucke. Wenn die Messtemperatur 0° ist, erübrigt sich eine Temperaturkorrektion; anderenfalls ist die Umrechnung auf 0° vorzunehmen.

Für weniger genaue Bestimmungen wird man der Berechnung häufig die einfachen Grenzgasgesetze zugrunde legen können; bei genaueren muss man die Abweichungen berücksichtigen, die bei den einzelnen Gasen auftreten.

29. Dies ist z. B. notwendig bei der Bestimmung von Molekular- oder Atomgewichten aus der Gasdichte (Verfahren von Daniel Berthelot, Guye[1]) und seinen Mitarbeitern, Moles, Batuecas usw.). Man leitet dann aus den bei 0° und verschiedenen Drucken (z. B. bei 1, $^2/_3$ und $^1/_3$ Atmosphäre) bestimmten Dichten oder den aus diesen nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz für 0° und 760 mm berechneten Litergewichten die Kompressibilitätskorrektion für das betreffende Gas ab, d. h. den Grad der Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz, und berechnet mit deren Hilfe das unendlicher Verdünnung entsprechende Litergewicht $L$ und aus diesem das Molekulargewicht ($M = 22{\cdot}414\ L$).

Natürlich muss man auch bei der Berechnung der Dichten der Vergleichsgase die Abweichung von den Grenzgasgesetzen und die Kompressibilitätskorrektion berücksichtigen. Im Schrifttum findet sich gewöhnlich der „Kompressibilitätsfaktor" $\alpha$ angeführt, d. i. der Betrag, um den sich die aus den wirklichen, verschiedenen Drucken entsprechenden Dichten nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz für 0° und 76 cm berechneten Litergewichte je Zentimeter Druckänderung ändern. Daraus ergibt sich, wenn $L_{0;\,76}$ das wirkliche Litergewicht des betreffenden Gases bei 0° und 76 cm bedeutet, die Abweichung der Kompressibilität vom Boyle-Mariotteschen Gesetz je Zentimeter Druckänderung $\alpha$ zu $\alpha = a/L_{0;\,76}$. Die wirkliche Dichte bei 0° und dem Druck p cm ($D_{0;\,p}$) ist dann ($D_{0;\,76}$ = wirkliche Dichte bei 0°, 76 cm)

$$D_{0;\,p} = \frac{D_{0;\,76} \cdot p}{76}\,[1 - (76 - p)\,\alpha].$$

### i) Einige weitere Fehlerquellen und ihre Vermeidung.

30. Begreiflicherweise ist die Schwebewage empfindlich gegen Erschütterungen.

Steht das Instrument auf dem Arbeitstisch des Laboratoriums, so erfährt seine Nullstellung mehr oder minder grosse Veränderungen, wenn an den Tisch gestossen, in der Nähe unvorsichtig umhergegangen, eine Tür zugeschlagen oder eine Maschine in Gang gesetzt wird. Bei den roheren Gasdichtebestimmungen, wo man sich mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ bis 1% begnügen kann (diese Fehlergrösse ist bei solchen Messungen meist schon durch das Arbeiten bei Zimmertemperatur bedingt), ist dies zu ertragen. Sollte die Ruhelage der Wage, etwa durch Anstossen an die Apparatur, einmal stark verändert sein, so wird man bei den Messungen sofort darauf aufmerksam gemacht, weil dann die Drucke, bei denen die Wage im gleichen Gas auf Null einsteht, schwanken.

31. Es empfiehlt sich, das die Wage haltende Stativ nicht unmittelbar auf die Tischplatte zu stellen, sondern drei federnde Gummistopfen oder Gummifüsschen, wie sie für Analysenwagen im Handel sind, unterzulegen. Eine weitere Vorsichtsmassregel besteht darin, dass man das Wagegehäuse mit der Vakuumapparatur nicht durch ein gewöhnliches starres Glasrohr, sondern durch eine biegsame Glasfeder verbindet, damit

[1]) Journ. Chim. phys. **17**, 141 (1919); vgl. auch Moles, Journ. Chim. phys. **17**, 578 (1919).

sich die beim Handhaben von Hähnen u. dgl. unvermeidlichen Erschütterungen nicht zur Wage fortpflanzen (vgl. Fig. 4). Die P.-Sw. muss auf einer erschütterungsfreien Konsole aufgestellt werden.

32. Über die Notwendigkeit, Präzisionsbestimmungen bei ganz gleichmässiger Temperatur, bei 0°, vorzunehmen, wurde schon (22) gesprochen.

33. Es hätte sein können, dass das Vorbeiströmen der Gase an der Wage elektrische Ladungen hervorruft, welche das Spiel der Wage beeinflussen. Man hat in anderen Fällen vorgeschlagen, zur Vermeidung derartiger Störungen radioaktive Stoffe, z. B. Pechblende, in das Wagegehäuse zu bringen. Wir konnten Störungen elektrostatischer Art niemals beobachten.

34. Ein anderer Umstand aber vermag bei Präzisionsmessungen ernstliche Fehler zu verursachen, wenn man ihn vernachlässigt: Dass nämlich bei dem wiederholten Evakuieren der Wageapparatur und beim Hin- und Herdestillieren der Gase (durch Kühlen mit flüssiger Luft) Quecksilber aus den Manometern, Schwimmerventilen usw. mitdestilliert und sich auf dem Wagekörper niederschlägt. Vor der P.-Sw. muss daher ein Quecksilberfänger eingeschaltet werden, ein dauernd auf möglichst niedriger Temperatur (je nach der Art der behandelten Gase auf −180° bis −40°) gehaltenes U-Rohr, das die Gase durchstreichen, ehe sie in das Wagegehäuse eintreten, und in dem sich das mitgeführte Quecksilber kondensiert. Bei der gewöhnlichen Sw. kann auf diese Vorsichtsmassregel verzichtet werden.

35. Auch die Adsorption von Gasen an der gläsernen Oberfläche des Wagekörpers ruft manchmal Störungen hervor. Besonders bei der Untersuchung von Dämpfen (z. B. $B_4H_{10}$, $B_5H_{11}$), deren Druck dem Sättigungsdrucke nahelag, beobachteten wir, dass die Hohlkugelseite nach Entfernen des Dampfes eine kleine Gewichtszunahme durch Adsorption aufwies, die sich nur allmählich bei längerem Evakuieren oder beim Ausspülen des Gehäuses mit einem schwer kondensierbaren Gase verlor.

36. Bei der aus Quarz bestehenden P.-Sw. haben wir eine solche Störung niemals bemerkt. Weiter unten (75) wird ein quantitativer Versuch beschrieben, der einwandfrei dartat, dass eine Adsorption von Gas bei den Präzisionsmessungen nicht nachzuweisen war.

Nachdem diese allgemeineren Bemerkungen vorausgeschickt sind, geben wir nun die Beschreibung der Sw. und der P.-Sw., ohne und mit magnetischer Nullpunktsregelung, und bei jeder Ausführungsform einige Anwendungsbeispiele.

Anweisungen für die Anfertigung der Wagen stellen wir am Schlusse zusammen (93 bis 105).

## B. Einfache Schwebewage aus Glas.

37. Fig. 3 zeigt Form und Abmessungen des Wagekörpers und des Gehäuses. Das Glasstabgestell, das die Wage trägt und in dem sie in dem Gehäuse ruht, ist in dieser Zeichnung fortgelassen. Es stimmt, von der Grösse abgesehen, bei allen Wageformen überein und wird später bei der P.-Sw. abgebildet (Fig. 7) und beschrieben (54) werden.

38. Der Wagebalken $A$ trägt am einen Ende die leichte Hohlkugel $B$ (Volumen 2 bis 3 cm³), am anderen Ende das volle Gegengewicht $C$ mit dem feinen Zeiger $D$, davor zwei zur Regelung der Nullstellung der Wage dienende Glasansätze $E$ und in der Mitte (vgl. den Querschnitt in der Nebenzeichnung) die beiden Ansatzröhrchen $F$, in die die Nähnadelspitzen $G$ eingekittet sind. Die Spitzen ruhen (vgl. 16) in flachen vom Gestell gehaltenen Korundnäpfchen. Der Zeiger $D$ spielt vor einer Glasteilung oder gegenüber einem ebenso feinen Gegenzeiger. Teilung oder Gegenzeiger sind ebenfalls am Gestell befestigt. Dieses trägt ausserdem noch (vgl. Fig. 7) zwei Anschlagdornen, die den Ausschlag der Wage begrenzen, und federnde Glasfortsätze, die sich gegen die Wandung des Gehäuses pressen und dem Gestell eine feste Lage im Gehäuse geben.

Der Wagekörper wiegt 1 bis 2 g. Seine Schwingungsdauer muss gegen 10 Sekunden betragen. Eine Änderung des Luftdruckes von 1 mm entspricht etwa $^1/_2$ mm Zeigerausschlag.

39. Das im übrigen röhrenförmige Gehäuse ist bei $H$ zu einer Kugel erweitert, an die sich ein etwas geneigtes, ein kurzes Thermometer enthaltendes Rohr $I$ anschliessen kann, wenn man sich nicht damit begnügen will, die Versuchstemperatur ausserhalb des Gehäuses abzulesen. Am anderen Ende, bei $K$, ist das Gehäuse durch einen Schliff-

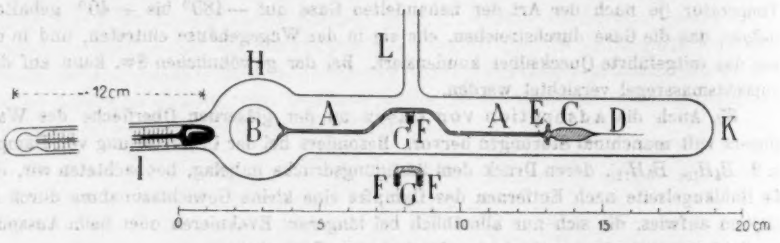


Fig. 3.

stopfen verschlossen oder nach Einführen von Gestell und Wage abgeschmolzen, falls die zu untersuchenden Gase keine Berührung mit Fett oder Kitt vertragen. Rohr $L$ führt zu der übrigen Apparatur, dem Manometer usw.

40. Fig. 4 skizziert schematisch die Nebenapparatur für den Fall, dass bei den Messungen Luft als Vergleichsgas dienen soll. Wir sehen bei $A$ die Schwebewage in ihrem Gehäuse, gegen ungleichmässige Erwärmung durch den mit den erforderlichen Aussparungen versehenen Pappkasten $B$ geschützt (der bei weniger genauen Messungen fortfallen kann). Durch die Glasfeder $C$ steht das Gehäuse in Verbindung mit:

a) dem 9 mm weiten Manometer $D$, dessen Länge sich nach den Drucken zu richten hat, bei denen die Messungen erfolgen; dahinter ein Spiegelglasmassstab, neben ihm ein Thermometer zur Bestimmung der Quecksilbertemperatur;

b) dem Kondensationsrohr $E$, das zum Kondensieren des zu untersuchenden Gases mit flüssiger Luft dient;

c) dem Druckregler $F$, mit dem man durch Ändern der Quecksilberhöhe (bei $G$ kann evakuiert werden) bei der Messung den Druck des im Gehäuse befindlichen Gases regelt, bis die Schwebewage genau auf Null einsteht; Inhalt des Rohres $F$: etwa 20 cm³;

d) der Vakuumapparatur, der das Gas entnommen und in die es nach jeder Messung wieder zurückgebracht wird; sie schliesst sich an das Quecksilberventil $H$ an;

e) dem Quecksilberventil *I*, durch das von Staub, $H_2O$ und $CO_2$ befreite (Wattefilter *K*; mit flüssiger Luft zu kühlendes U-Rohr *L*) atmosphärische Luft in die Apparatur eingelassen werden kann.

41. Das Wagegehäuse wird von einem kräftigen, nicht wackelnden (drei Füsse; Gummifüsse zweckmässig, vgl. 30) Stativ gehalten.

Die Ablesung des Manometers (auf $^1/_{10}$ mm genau) und die Beobachtung des Wagezeigers werden durch eine Fernrohrlupe (z. B. von Zeiss, 6mal vergrössernd, Beobachtung aus 25 cm Entfernung) erleichtert. Zeiger und Gegenzeiger (oder Glasmassstab) beleuchtet man zweckmässigerweise mit einem Taschenglühlämpchen (zur Vermeidung unnötiger Erwärmung der Wage: genügender Abstand, Zwischenstellen eines Papierschirms, Ausschalten der Lampe nach Beendigung der Beobachtung).

Die Genauigkeit der Bestimmungen lässt sich beträchtlich erhöhen, wenn man die Wage, um sie den zufälligen Temperaturschwankungen zu entziehen, statt in freier Luft

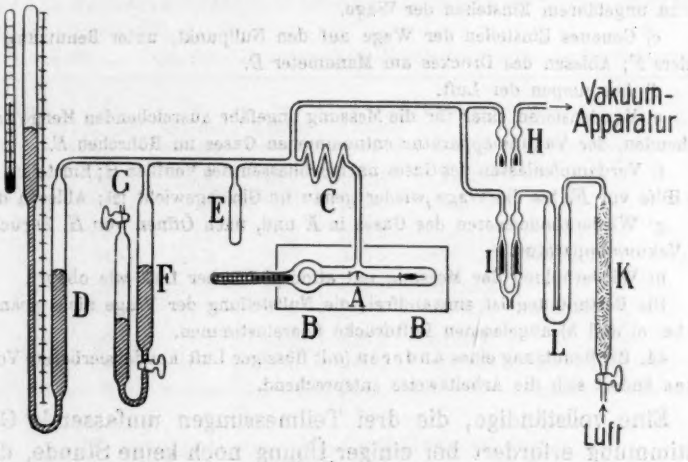


Fig. 4.

in einem nicht zu kleinen Wasserbade von Zimmertemperatur oder Eisbade hält. Im letzteren Falle muss man eine Beleuchtungs- und Ablesevorrichtung nach Art der später beschriebenen (58) benutzen.

Steht für die Messungen nur wenig Gas zur Verfügung, so soll das Volumen des Gehäuses und der unmittelbar damit verbundenen Apparatteile recht klein sein.

Von Menge und Dichte des zu untersuchenden Gases ist auch die Gleichgewichtsstellung der Wage, der Luftdruck, bei dem die Wage auf Null einsteht, abhängig zu machen. Die Änderung der Wageeinstellung erfolgt durch Fortnehmen oder Zugeben von Glas an den dafür vorgesehenen Ansätzen (*E*, Fig. 3). Man muss dahin streben, die abzulesenden Drucke möglichst zu vergrössern. Hat man z. B. ein Gas zu untersuchen, dessen Dichte nicht kleiner ist als diejenige der Luft und von dem man über genügende Mengen verfügt, so wird man die Wage so einrichten, dass sie in Luft von annähernd Atmosphärendruck im Gleichgewicht ist, und ein Manometer von Barometerlänge verwenden. Steht aber nur wenig Gas zu Gebote, so muss die Nullstellung niedrigerem Luftdrucke (nötigenfalls herunter bis zu wenigen Zentimetern) entsprechen, und man kommt mit einem kurzen Manometer aus.

42. Die Benutzung dieser einfachsten Wageform ist angesichts der Umständlichkeiten, die eine Umänderung der Nullstellung verursacht (besonders wenn das Gehäuse zugeschmolzen ist und jedesmal geöffnet werden muss), nur dann zu empfehlen, wenn man eine grössere Zahl Messungen bei derselben Wageeinstellung machen kann. Sonst ist die unter *C* beschriebene Wage mit magnetischer Nullpunkteinstellung vorzuziehen.

43. Die aufeinanderfolgenden Operationen bei einer Gasdichtebestimmung mit Luft als Vergleichsgas sind (die Buchstaben beziehen sich auf Fig. 4):

a) Vollständiges Evakuieren der Wageapparatur.

b) Einlassen der im Wattefilter *K* von Staub, im mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr *L* von $H_2O$ und $CO_2$ befreiten (dem Freien entnommenen) atmosphärischen Luft bis zu ungefährem Einstehen der Wage.

c) Genaues Einstellen der Wage auf den Nullpunkt, unter Benutzung des Druckreglers *F*; Ablesen des Druckes am Manometer *D*.

d) Auspumpen der Luft.

e) Kondensieren einer für die Messung ungefähr ausreichenden Menge des zu untersuchenden, der Vakuumapparatur entnommenen Gases im Röhrchen *E*.

f) Verdampfenlassen des Gases nach Schliessen des Ventiles *H*; Einstellen des Druckes mit Hilfe von *F*, bis die Wage wieder genau im Gleichgewicht ist; Ablesen des Druckes.

g) Wiederkondensieren des Gases in *E* und, nach Öffnen von *H*, Zurückbringen in die Vakuumapparatur.

h) Wiederholung der Messung mit atmosphärischer Luft wie oben.

Die Bestimmung ist einwandfrei, die Nullstellung der Wage nicht geändert, wenn die bei c) und h) abgelesenen Luftdrucke übereinstimmen.

44. Bei Benutzung eines anderen (mit flüssiger Luft kondensierbaren) Vergleichsgases ändert sich die Arbeitsweise entsprechend.

Eine vollständige, die drei Teilmessungen umfassende Gasdichtebestimmung erfordert bei einiger Übung noch keine Stunde, die Untersuchung des Gases selbst nur wenige Minuten, was bei zersetzlichen Stoffen von Wichtigkeit ist.

Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von den untersuchten Gasmengen und von der Grösse der abgelesenen Drucke ab. Aber selbst bei wenigen Kubikzentimetern Gas (bezogen auf 0° und 760 mm), wie sie uns bei verschiedenen Borhydriden nur zur Verfügung standen, überstieg sie 1%. Unter günstigeren Bedingungen lässt sie sich bis auf $^1/_{10}$% steigern.

45. Wo es die chemischen Eigenschaften der untersuchten Gase zulassen, kann man selbstverständlich auf die Vakuumapparatur und auf Quecksilberventile verzichten und mit gewöhnlichen Hähnen und einer einfachen Apparatur arbeiten.

Einige Beispiele für die Anwendung dieser einfachsten Schwebewagenform:

## I. Dichtebestimmung des Kohlendioxyds durch Vergleichung mit Luft.

46. Das der Bombe entstammende $CO_2$ reinigten wir in der Vakuumapparatur durch fraktioniertes Kondensieren. Die Luft wurde durch ein langes, zum Fenster hinausragendes Rohr im Freien entnommen.

Die Nullstellung der Wage entsprach in Luft einem Druck von etwa 500 mm.

Arbeitsweise wie unter 43 beschrieben. Gewöhnliche gefettete Hähne. Bei jeder Messung wurden, sobald die Wage einstand, abgelesen: Der Druck $p_t$, die Temperatur des Manometers $t_m$, die Temperatur im Wagegehäuse $t_w$. Es bedeuten:

$p_0$ den auf Quecksilber von 0° umgerechneten Druck $[p_0 = p_t(1 - 0{\cdot}000174\ t_m)]$;

$D_L$ die $t_w$ und $p_0$ entsprechende Dichte der Luft ($D_{0°;\,76} = 0{\cdot}0012929$; $a = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$; $\alpha = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$; vgl. 29), die ja zugleich die Dichte des $CO_2$ ($D_{CO_2}$) bei den zugehörigen Werten $t_w$ und $p_0$ ist;

„$D_{CO_2}$ ber." die für die betreffenden Werte von $t_w$ und $p_0$ aus den bekannten Daten [Guye und Batuecas[1]): $D_{0°;\,76} = 0{\cdot}0019768$; $a = 92{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$; $\alpha = 46{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$] berechnete Dichte des $CO_2$.

Die Differenz $D_{CO_2} - D_{CO_2}$ ber. ($\Delta$) veranschaulicht die Genauigkeit der Bestimmungen.

| Versuch | Gas | $p_t$ in mm | $t_m$ in Grad | $t_w$ in Grad | $p_0$ in mm | $D_L(D_{CO_2})$ | $D_{CO_2}$ ber. | $\Delta$ in % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Luft | 525·3 | 18·7 | 18·7 | 523·6 | 0·008335 | | |
| | $CO_2$ | 344·1 | 18·9 | 18·9 | 343·0 | 0·008335 | 0·008326 | + 0·15 |
| 2 | Luft | 524·2 | 18·9 | 18·9 | 522·5 | 0·008312 | | |
| | $CO_2$ | 343·7 | 18·9 | 18·9 | 342·6 | 0·008312 | 0·008316 | − 0·05 |
| 3 | Luft | 520·0 | 17·9 | 17·8 | 518·4 | 0·008278 | | |
| | $CO_2$ | 341·8 | 17·9 | 17·7 | 340·7 | 0·008278 | 0·008306 | − 0·4 |
| 4 | Luft | 520·0 | 18·3 | 18·0 | 518·3 | 0·008271 | | |
| | $CO_2$ | 341·8 | 18·6 | 18·0 | 340·7 | 0·008271 | 0·008296 | − 0·25 |

Die gefundenen Werte unterscheiden sich also von den berechneten nur um wenige Zehntelprozent.

## II. Analyse von $CO_2$-Luft-Gemischen.

47. Die Wage war die bei 46 benutzte. Zur Untersuchung kamen wechselnde Mischungen von Luft und $CO_2$. Wir bestimmten die Dichte jeder Mischung mit der Schwebewage und berechneten daraus (unter Berücksichtigung der Kompressibilitätskorrektionen) den Gehalt an $CO_2$. Ein Beispiel für die Rechnung:

Für die $CO_2$-Luft-Mischung gefundene Dichte (auf 0° umgerechnet): 0·001677 (I);
Dichte der reinen Luft . . . . . 0·001293 (II);
Dichte des reinen $CO_2$ . . . . . 0·001977 (III).

$CO_2$-Anteil im untersuchten Gas: $\frac{(I - II)}{(III - II)} = 0{\cdot}561$; das Gas enthielt also 56·1% $CO_2$ und 43·9% Luft.

Jede Mischung wurde nun auf folgende (der üblichen $CO_2$-Bestimmung durch Absorption mit Lauge an Genauigkeit überlegene) Weise analysiert: Wir pumpten das Gas mit einer automatischen Quecksilberpumpe ab, indem wir es langsam durch ein U-Rohr mit flüssiger Luft leiteten, wobei sich das $CO_2$ ganz oder bis auf Spuren kondensierte, und fingen zunächst die Luft, später auch das wieder vergaste $CO_2$ über Quecksilber auf und massen die Volumina. Die Luft prüften wir auf $CO_2$-Freiheit mit Barytwasser:

[1]) Journ. Chim. phys. **20**, 308 (1922).

Meist erfolgt keine, in einigen Fällen (bei den nachstehenden Analysen durch * bezeichnet) eine schwache Trübung.

| | Gefundene Gasdichte | Daraus berechneter $CO_2$-Gehalt in % | Analytisch gefundener $CO_2$-Gehalt in % |
|---|---|---|---|
| I. | 0·001952 | 96·3 | 96·4 |
| II. | 0·001910 | 90·2 | 90·9 |
| III. | 0·001675 | 56·9 | 57·1* |
| IV. | 0·001677 | 56·1 | 56·8* |
| V. | 0·001369 | 11·1 | 11·1 |
| VI. | 0·001334 | 6·0 | 6·4 |

Wiederum ist die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Verfahren gut.

### III. Dichte- und Molekulargewichtsbestimmung des Borhydrides $B_5H_9$[1]).

48. Dieses Beispiel zeigt die Leistungsfähigkeit der Schwebewage in einem besonders schwierigen Falle. Es handelte sich darum, ein neues, leicht zersetzliches, gegen Fett u. dgl. höchst empfindliches flüssiges Borhydrid (0° — Tension: 66 mm), von dem uns insgesamt nur wenige Zehntelkubikzentimeter zur Verfügung standen, auf Einheitlichkeit und Molekulargrösse zu untersuchen; das Verhältnis $B:H$ war analytisch festgestellt.

Wir benutzten für die Dampfdichtebestimmung, bei der die Messungen wegen der kleinen Menge und wegen der geringen Flüchtigkeit des Hydrides bei niedrigen Drucken vorgenommen werden mussten, eine in Luft bei etwa 15 cm einstehende Sw., ein 25 cm langes Manometer und eine Apparatur von möglichst kleinem Volumen. Das Wagegehäuse war zugeschmolzen. An Stelle von Hähnen kamen nur Quecksilberventile zur Anwendung. Wir zerlegten unseren Hydridvorrat durch fraktionierte Destillation in 15 Fraktionen und bestimmten die Dampfdichte einer jeden Fraktion. Zur einzelnen Messung wurden nur je 15 mg Substanz benutzt. Wegen der Zersetzlichkeit des Hydrides musste mit grösster Schnelligkeit gearbeitet werden. Beispielsweise waren die Versuchsdaten bei den letzten 6 Fraktionen:

| Fraktion | Druck in mm | | | Temperatur der Wage in Grad | Aus der Dichte abgeleitetes Molekulargewicht |
|---|---|---|---|---|---|
| | Luft | Hydrid | Luft | | |
| 10 | 139·0 | 64·0 | 139·2 | 20·3 | 63·05 |
| 11 | 139·2 | 63·9 | 139·3 | 20·5 | 63·17 |
| 12 | 139·3 | 63·9 | 139·4 | 20·5 | 63·22 |
| 13 | 139·4 | 64·0 | 139·5 | 20·5 | 63·14 |
| 14 | 139·5 | 64·3 | 140·4 | 20·5 | 63·06 |
| 15 | 140·4 | 64·4 | 140·4 | 20·4 | 63·17 |

Der Versuch bewies mit aller Deutlichkeit, dass die Substanz einheitlich war und dass ihr die Formel $B_5H_9$ (berechnetes Molekulargewicht: 63·17) zukam.

[1]) Vgl. Stock und Siecke, Ber. **57**, 570 (1924).

## C. Einfache Schwebewage mit magnetischer Nullpunktseinstellung.

49. Wie Fig. 5 zeigt, entspricht die Wage bis auf die Form des Balkens der vorigen. Der Balken ist ein flaches Dreieck, dessen untere Seite von einem dünnwandigen Röhrchen gebildet wird, in dem ein magnetisierter Stahldraht (0·4 mm stark, 65 mm lang), von etwas Marineleim gehalten, liegt (vgl. 23).

Nähert man dem Wagegehäuse von oben oder unten her einen Dauer-(Stell-) magneten (wir verwendeten einen magnetisierten Stahlstab von 10 mm Stärke und 20 cm Länge), so ändert sich ihre Gleichgewichtslage mehr und mehr. Durch Feststellen des Stellmagneten in passendem Abstande kann man die für die betreffende Dichtebestimmung günstigste Nullpunktslage einstellen und dauernd erhalten.

Über den Einfluss benachbarter Eisenteile vgl. das unter 24 Gesagte.

50. War die Wage so eingerichtet, dass sie ohne Einwirkung des Stellmagneten im Vakuum annähernd auf Null einstand, so bedurfte es, um sie in Luft von Atmosphärendruck in dieselbe Gleichgewichtslage zu bringen, einer Annäherung des Stellmagneten an das Gehäuse bis auf einige Zentimeter.

Im übrigen unterscheidet sich das Arbeiten mit der Magnetwage nicht von demjenigen mit der gewöhnlichen Sw. Auch die Genauigkeit der Resultate ist bei beiden

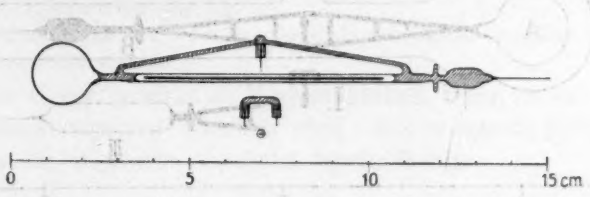


Fig. 5.

Wagen ungefähr gleich. Sie nimmt bei der Magnetwage nur dann etwas ab, wenn man, wie es bei hohen Gasdrucken nötig wird, mit dem Stellmagneten sehr dicht an die Wage herangeht.

Diese Wage hat sich bei der präparativen und analytischen Untersuchungen der flüchtigen, überaus zersetzlichen und nur in winzigen Mengen zu erhaltenden einfachen Borverbindungen vortrefflich bewährt. Für alle ähnlichen Arbeiten kann sie als zuverlässiges Hilfsmittel zur Prüfung der Einheitlichkeit und des Molekulargewichtes von Gasen oder von sonstigen hinreichend flüchtigen Substanzen, sowie zur Analyse von Gasgemischen empfohlen werden.

51. Als Beispiel geben wir einige Versuchsdaten einer Messungsreihe, bei der wir zur Prüfung der Leistungsfähigkeit der Magnetwage die Dichte des $SO_2$ (theoret. Molekulargewicht: 64·06) durch Vergleichen mit derjenigen des $C_2H_4$ (vgl. 27) bestimmten; die Wage befand sich bei diesen Messungen in einem 0°-Bade; es wurden abwechselnd die gleichen Proben $C_2H_4$ und $SO_2$ in das Gehäuse gebracht:

| Gas | Abgelesene Drucke ($Hg$ von 0°) in mm | Daraus berechnetes Molekulargewicht des $SO_2$ |
|---|---|---|
| $C_2H_4$ | 292·8 | |
| $SO_2$ | 128·7 | 63·73 |
| $C_2H_4$ | 292·3 | |
| $SO_2$ | 128·6 | 63·76 |
| $C_2H_4$ | 292·5 | |
| $SO_2$ | 128·4 | 63·87 |
| $C_2H_4$ | 292·4 | |

## D. Präzisions-Schwebewage aus Quarz.

52. Indem man die Wage, insbesondere ihre Hohlkugel, vergrössert und sie aus Quarz statt aus Glas macht, bekommt man ein vorzüg-

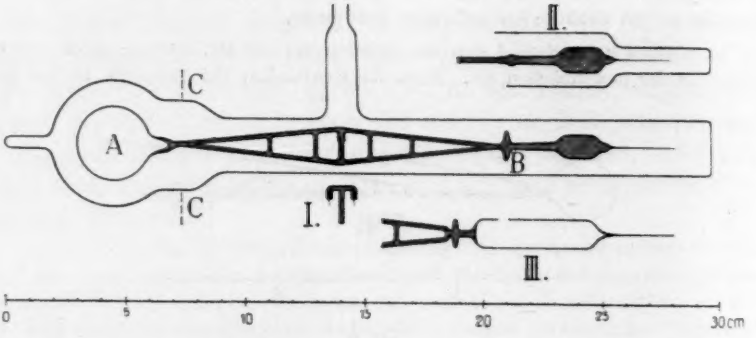


Fig. 6.

liches Instrument für genaueste Gasdichtemessungen. Die Grenze der Versuchsfehler und der Genauigkeit der Resultate wird dabei nicht mehr durch die Wage, sondern nur durch die Druckablesung (und durch die Sicherheit, mit der die Dichte des Vergleichsgases bekannt ist) bestimmt.

Fig. 6 zeigt die Wage ohne Magnetregelung in ihrem gläsernen Gehäuse. Im allgemeinen entspricht sie der einfachen Wage (Fig. 3). Der Wagebalken hat Rautenform und ist durch einige Querstäbe versteift. Die Hohlkugel $A$ fasst etwa 15 cm³. Bei $B$ befinden sich wieder zwei Ansätze, die man bei der Einstellung der Wage benutzt, indem man Quarz wegnimmt oder ansetzt.

Nebenzeichnung I ist der Querschnitt durch die Mitte des Wagebalkens mit den beiden Füsschen und Nadelspitzen.

53. Das Gehäuse ist auf der Seite des Wagezeigers (vgl. den Horizontalschnitt, Nebenzeichnung II)[1]) zu dessen besserer Beobachtung beiderseitig flach-eben zusammengedrückt. Auf der anderen Seite wird es durch eine Schliffkappe verschlossen, die mit

[1]) Auf Nebenzeichnung III wird später (75) eingegangen.

Fett oder Marineleim gedichtet wird. Muss man diese Dichtungsmittel vermeiden, so wird das Gehäuse durch Verblasen geschlossen. In diesem Falle besteht es ursprünglich aus zwei Teilen (bei *C—C* getrennt), die nach dem Einführen des Gestelles mit der Wage in das Gehäuse miteinander verschmolzen werden (vgl. 104).

54. In Fig. 7 sieht man die Wage in ihrem Glasstabgestell. Dieses besteht aus einem Stück. Es setzt sich zusammen aus den beiden parallelen, 4 mm dicken

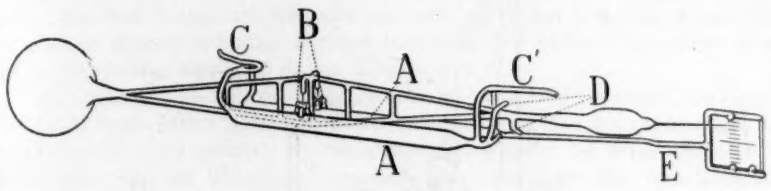


Fig. 7.

Stäben *A, A*, die bei *B* die beiden von kleinen Glasdornen gehaltenen Korundnäpfchen (vgl. 16), die Lager für die Wagefüsschen, tragen und an ihren miteinander verbundenen Enden in die Glasfedern *C* und *C'* auslaufen. An dem einen Stab befindet sich noch die Anschlagvorrichtung (*D*) für die Wage, am anderen ein Träger (*E*) für den Glasmassstab oder den Gegenzeiger (vgl. 26).

Die Glasfedern müssen sich, wenn das Gestell in das Gehäuse eingeführt ist, kräftig gegen dessen Innenwand pressen.

Auch die P.-Sw. gewinnt an Verwendbarkeit, wenn sie mit magnetischer Nullpunktsregelung versehen wird. Die weiteren Einzelheiten seien deshalb im folgenden Abschnitt beschrieben.

## E. Präzisions-Schwebewage aus Quarz mit magnetischer Nullpunktseinstellung.

55. Der kleine Dauermagnet (Fig. 8, *A*; 0·6 mm stark, 8 cm lang) ist wieder in ein röhrenförmiges Stück des Wagebalkens eingeschmolzen und wird von etwas Marineleim oder dergleichen festgehalten.

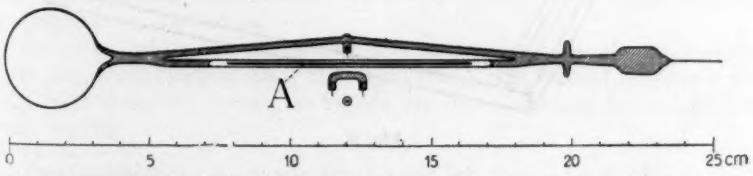


Fig. 8.

Der Inhalt der Hohlkugel beträgt etwa 15 cm³, das Gewicht des Quarz-Wagekörpers einschliesslich des Magneten etwa 7 g, die Schwingungsdauer gegen 20 Sekunden.

Für die Regelung des Nullpunktes und die Benutzung des Stellmagneten gilt dasselbe wie bei der einfachen Magnetwage (49, 50).

56. Um die hohe Genauigkeit dieser Wage ausnutzen zu können, muss man die Fehler, welche das Arbeiten bei Zimmertemperatur mit sich bringt, vermeiden und die Dichtebestimmungen bei 0°, im Eisbade, ausführen. Eine hierfür geeignete, bei Hunderten von Messungen bewährte Apparatur veranschaulicht Fig. 9.

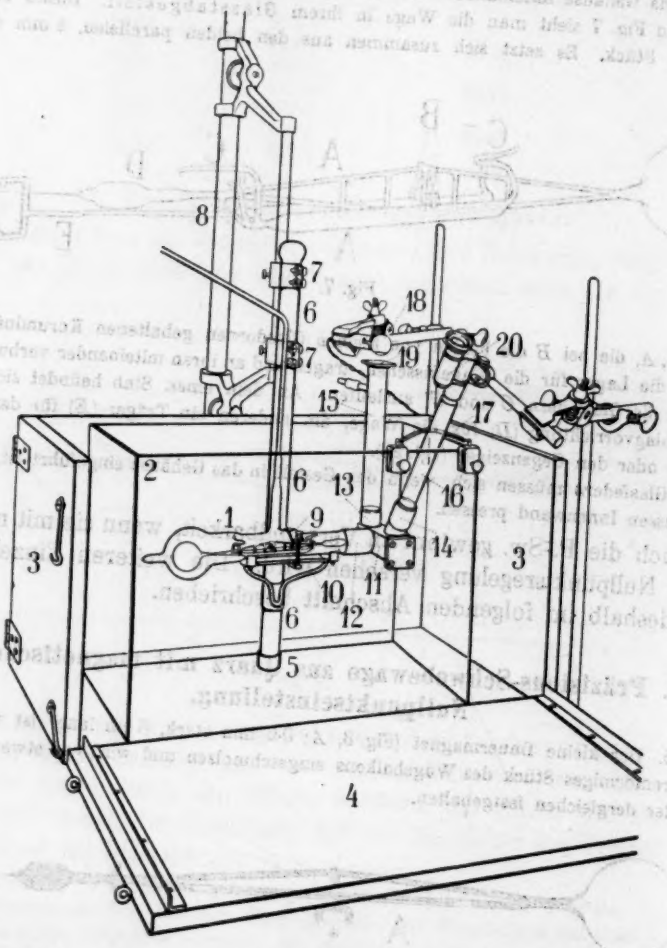


Fig. 9.

Das Wagegehäuse *1* befindet sich inmitten eines starkwandigen Glastroges *2* (Grundfläche: 38 × 18 cm; 28 cm hoch), der auf drei Hartgummiklötzchen auf einer Mauerkonsole steht und in 5 cm Abstand von einem Holzkasten *3* ohne Boden mit herunterklappbarer Vorderwand *4* umgeben ist. Der Raum zwischen *2* und *3* wird zur

Wärmeisolierung mit trockenen Sägespänen ausgefüllt. Auf den Holzkasten passt ein (in der Zeichnung fortgelassener) mehrteiliger Pappdeckel.

57. Als Halter für die Wage dient ein unten in einem Vulkanfiberschuh *5* auf dem Boden des Glastroges fest ruhender, 2 cm starker und 50 cm langer Glasstab *6*. Er ist mit kräftigen Schellen *7* an einem massigen, bleibeschwerten Eisenstativ *8* verschiebbar befestigt. Das Wagegehäuse ruht, von einer Schelle *9* gehalten, auf einem kräftigen Lager *10*; alle Teile dieser Haltevorrichtung bestehen aus nichtmagnetischem Metall. Der Stab *6* muss aus Glas und darf nicht aus Metall sein, weil dieses infolge seiner hohen Wärmeleitfähigkeit in seiner Umgebung das Eis zum Schmelzen bringen und die Temperatur über 0° C steigen lassen würde.

58. Auf das rechte Ende des Wagegehäuses ist (mit „Bakelit A fest“[1]); es empfiehlt sich, die Kittstelle aussen noch mit Wachs zu überziehen) eine Beleuchtungs- und Ablesevorrichtung gekittet, die die genaue Beobachtung des Wagezeigers und des Gegenzeigers (oder der Glasteilung) innerhalb des Eisbades erlaubt. Ihre Einzelheiten ergeben sich aus der Zeichnung. Das wasserdicht geschlossene Messingkästchen *11* trägt die drei kurzen Ansatzrohre *12*, *13*, *14*. *12* sitzt auf dem Wagegehäuse. In *13* und *14* sind (mit Glyzerin-Bleiglätte) die beiden 20 mm weiten Glasrohre *15* und *16* eingekittet. Rohr *16* wird durch zwei am Glastrog befestigte Klemmen und eine starke Spiralfeder (*17*) festgehalten.

Das Licht der kleinen Glühlampe *18* fällt durch das auf Rohr *15* gekittete Glasfensterchen *19* auf ein im Messingkästchen *11* schräg angebrachtes mattes Porzellanplättchen. Die sich auf dem hellen Hintergrund scharf abhebenden Bilder des Zeigers und Gegenzeigers werden durch ein im vorderen Teile des Kästchens *11* befindliches, entsprechend geneigtes Spiegelchen (Einstellung mit einer kleinen Schraubvorrichtung vor Aufschrauben des vorderen Deckelchens von *11*) durch Rohr *16* hindurch in die Ablese-Fernrohrlupe *20*[2]) geworfen.

Lämpchen *18* darf man in der Regel nur während der Ablesung möglichst kurze Zeit einschalten, um eine Erwärmung des Wagegehäuses und störende Gasströmungen zu vermeiden (vgl. aber 67).

Hat sich bei längerem Gebrauch im Kästchen *11* Feuchtigkeit niedergeschlagen, so entfernt man sie, indem man von Rohr *15* aus durch dessen seitliches Ansatzrohr (siehe Fig. 9) Luft hindurchsaugt oder -bläst. Statt das Kästchen mit Kitt (der bei monatelangen Messungen durch den häufigen Temperaturwechsel manchmal undicht wird) auf dem Wagegehäuse zu befestigen, kann man dafür ein einige Zentimeter langes Stück weichen, starken Gummischlauch verwenden; Vorteil: leichteres Entfernen, Nachteil: weniger starre Verbindung.

59. Als Füllung für das 0°-Bad dient zu Bohnengrösse gemahlenes, mit destilliertem Wasser eben überschichtetes reines Eis. Der Glastrog wird bis dicht zum Rande gefüllt. Erfolgt die Füllung am Morgen, so braucht bis zum Abend kein Eis nachgegeben zu werden (Vgl. 22).

---

[1]) Zu beziehen von der Bakelit-Gesellschaft, Erkner bei Berlin. Andere Kittmittel haben sich nicht bewährt (siehe 98).

[2]) Die Zeisssche Fernrohrlupe (6fache Vergrösserung, 25 cm Beobachtungsabstand) gibt gleichzeitig hinreichend scharfe Bilder von Zeiger und Teilung, wenn diese 1 bis 2 mm voneinander entfernt sind. Die Zeigerstellung lässt sich auf $^1/_{50}$ mm beobachten und regeln. Gegenzeiger und Zeiger liegen genau in einer Ebene und sind noch besser zu beobachten.

Einige Angaben über die Nebenapparatur und die Arbeitsweise:

60. Für Präzisions-Gasdichtebestimmungen wird es sich immer empfehlen, gefettete Hähne und Schliffe (Fett löst manche Gase, z. B. $CO_2$, merklich und reagiert mit anderen) zu vermeiden, nur Quecksilberventile und Glasverbindungen zu benutzen und nach dem Vakuumverfahren (vgl. Anm. 3, S. 334) zu arbeiten. Ein Beispiel werden wir demnächst in einer Mitteilung über die Bestimmung der $B_2H_6$-Gasdichte und des Atomgewichtes des Bors ausführlich beschreiben.

61. Wie schon erwähnt, liegt die Genauigkeitsgrenze nicht bei der Wage, deren Zeigerstellung auf $^1/_{50}$ mm genau (entsprechend einer Luftdruckänderung von $^1/_{50}$ mm) abzulesen ist, sondern beim Manometer, dessen Einstellungsgenauigkeit, vor allem infolge der schwankenden Oberflächenspannungs-Verhältnisse bei verschiedenen Gasen, nach unseren Erfahrungen (trotz vieler gegenteiliger Literaturangaben!) über $^1/_{10}$ mm selten hinausgeht. Hat man ein genügend leistungsfähiges Kathetometer zur Verfügung — wir hatten es nicht —, so soll man den Druck auf $^1/_{100}$ mm genau ablesen; mindestens kommt dies der Genauigkeit der Korrektionsrechnungen zugute.

Wir benutzten ein in den für die Ablesungen (Drucke zwischen 250 und 800 mm) in Betracht kommenden Teilen 14 mm, im übrigen nur einige Millimeter weites Hebermanometer (grössere Weite vermieden wir, um nicht zu viel Gas zu brauchen). Sein längerer Schenkel war zwecks Prüfung und Erneuerung des Vakuums durch ein Quecksilberventil mit der Vakuumapparatur zu verbinden. Dicht hinter ihm stand ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichter, in Millimeter geteilter Spiegelglasmassstab, auf dem die Drucke auf $^1/_{10}$ mm genau abgelesen wurden; das $1^1/_2$ m entfernte Kathetometer diente nur zur Vermeidung von Parallaxenfehlern. Bei jeder Druckablesung wurde auch die Höhe der Quecksilberkuppen gemessen und rechnerisch ausgeschaltet (vgl. Anm. S. 339).

62. Die Temperatur des Manometerquecksilbers beobachteten wir an zwei geeichten Thermometern, die sich, das eine oben, das andere unten, dicht neben den Manometerschenkeln befanden und in quecksilbergefüllte Glasröhren von der Weite und Wandstärke des Manometerrohres tauchten. So entsprach ihre Temperatur auch bei schnelleren Temperaturschwankungen im Arbeitsraum genau derjenigen des Quecksilbers im Manometer, während sie dieser ohne jene Massnahme voraneilte.

63. Der Quecksilberfänger (vgl. 34) bestand aus einem 5 mm weiten U-Rohr. Er sass zwischen dem Wagegehäuse und der übrigen Nebenapparatur und wurde während der Messungen auf $-80°$ (Kohlendioxyd-Aceton) und auch in der Zwischenzeit dauernd unterhalb $-40°$ gehalten.

64. Das Rohr des Druckreglers (Fig. 4 *F*) hatte 15 mm Durchmesser und 40 cm Länge. Für die letzte genaue Einstellung der Wage benutzten wir bei den Messungen unter höherem Drucke noch einen zweiten kleineren, ähnlichen Regler von 5 mm Durchmesser. Blasenfänger (das Rohr und Hahn verbindende Glasrohr war hufeisenförmig

nach oben gebogen) schlossen ein Mitreissen von Luftbläschen durch das Absperrquecksilber in den Gasraum hinein aus.

65. Zum völligen Evakuieren der Apparatur vor dem Einlassen von Gas in das Wagegehäuse diente eine Volmersche Stufen-Quecksilberdampfpumpe aus Quarz. Ein mit der Apparatur verblasenes McLeodsches Manometer gestattete, jedesmal die Vollständigkeit des Vakuums zu prüfen.

66. Der Stellmagnet war mit einer Messingklammer an dem auch das Wagegehäuse haltenden Glasstab (*6* in Fig. 9) befestigt, so dass der einmal festgelegte Abstand zwischen ihm und der Wage genau erhalten blieb. Um den Stahl vor dem Rosten zu schützen, wenn der Magnet bis in das Eisbad gesenkt werden musste, war seine untere Hälfte von einem Glasmantel umgeben.

67. Ein Beispiel soll die Anwendung des Stellmagneten veranschaulichen.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Druckablesungen brachten wir reines $C_2H_4$ in das Wagegehäuse hinein, regelten den Druck, bis die Wage auf Null einstand, und lasen ihn ab. Darauf kondensierten wir das $C_2H_4$ im Kondensationsrohr (Fig. 4 *E*), liessen es nach längerer Zeit wieder vergasen, brachten die Wage von neuem zum Einstehen, bestimmten den Druck usw. und führten auf diese Weise 5 bis 6 Bestimmungen aus. Die erste Reihe wurde etwa bei Atmosphärendruck vorgenommen. Der Stellmagnet befand sich in 15 cm Abstand von der Wage; diese hatte 17 Sekunden Schwingungsdauer. Die gefundenen Drucke (mit Kuppenkorrektion, auf Quecksilber von 0° umgerechnet) waren:

| Messung: | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Druck in mm: | 731·5 | 731·4 | 731·4 | 731·5 | 731.4. |

Eine zweite entsprechende Messungsreihe wurde bei etwa $^2/_3$ Atmosphäre Druck ausgeführt. Magnet 5 cm von der Wage entfernt; die Schwingungsdauer der Wage war auf 19 Sekunden gestiegen.

| Messung: | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck in mm: | 531·6 | 531·5 | 531·5 | 531·5 | 531·6 | 531·6. |

Dritte Messungsreihe bei $^1/_3$ Atmosphäre. Um die Nullstellung der Wage bei diesem Drucke zu erreichen, bedurfte es ausser dem ersten (5 cm Entfernung) noch eines zweiten ähnlichen Stellmagneten (10 cm Entfernung); Schwingungsdauer jetzt 23 Sekunden.

| Messung: | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck in mm: | 260·3 | 260·3 | 260·2 | 260·3 | 260·1 | 260·1. |

Die Zahlen zeigen, wie gut die Nullstellung der Wage mit den Stellmagneten zu regeln ist und dass die Druckablesungen innerhalb der Ablesefehler übereinstimmen.

Hier stand die Wage ohne den Stellmagneten etwa in Luft von Atmosphärendruck auf Null ein.

Zu den Messungen sei noch bemerkt, dass bei der letzten Messungsreihe, wenn das Ableselämpchen (*18* in Fig. 9) brannte, der die Lampe speisende Strom eine kleine Änderung des Magnetfeldes und der Gleichgewichtslage der Wage, etwa 0·3 mm Druck entsprechend, verursachte. Wir nahmen daher hier die letzte feine Einstellung bei schon brennender Lampe vor. Auf derartige Beeinflussungen der Magnetwirkung muss bei Präzisionsmessungen geachtet werden.

68. Versuche über die Beeinflussung der Magnet-P.-Sw. durch benachbarte Eisenapparate:

Der bei einstehender Wage ($C_2H_4$; Stellmagnet in 5 cm Abstand) abgelesene Druck war 541·7 mm. Der Apparatur wurde nun ein gewöhnliches Eisenstativ genähert. In 130 cm Entfernung von der Wage begann es diese zu beeinflussen: Der Nullstellungsdruck sank auf 541·6 mm und verringerte sich weiter bei einem Abstand des Stativs

| | | | |
|---|---|---|---|
| von | 100 cm | 60 cm | 30 cm |
| auf | 541·5 mm | 541·2 mm | 540·2 mm. |

Bei gleichem Abstand des Stativs wurde immer auch genau gleicher Druck gefunden.

69. Damit sich die Wage auf ihren Korundlagern nicht verschiebt, muss man beim Ein- und Auslassen des Gases vorsichtig verfahren. Man lässt das Gas so langsam einströmen, dass sich der Druck im Gehäuse in der Sekunde nur um 1 bis 2 mm ändert. Kurz ehe die durch den Anschlag ($D$ in Fig. 7) „arretierte" Wage zu schwingen beginnt (durch Rechnung oder einen Vorversuch zu ermitteln), unterbricht man die Gaszufuhr, um die weitere Einstellung mit dem Druckregler vorzunehmen. Vor dem Entfernen des Gases „arretiert" man zunächst die Wage langsam mit Hilfe des Druckreglers. Starkes Gegenschlagen der Wage gegen die Anschlagdornen ist zu vermeiden, weil es zu einer Verschiebung der Nullstellung führen kann. Fehler können aber auch hier durch eine solche Verschiebung in die Resultate kaum hineinkommen, weil man durch die Unstimmigkeiten bei den Vergleichsgasdrucken sogleich darauf aufmerksam gemacht wird.

70. Die P.-Sw. muss erschütterungsfrei, auf einer Mauerkonsole oder dergleichen, aufgestellt werden (vgl. 30). Durch Erschütterungen, z. B. beim Nachfüllen von Eis in das 0°-Bad, wird ihre Nullstellung meist erheblich (bis zu einer Verschiebung des Einstellungsdruckes von mehreren Millimetern) geändert. Bewahrt man sie aber vor solchen Störungen, so bleibt der Nullpunkt auch bei tagelangem Arbeiten mit der Wage gleich.

71. Die Überlegenheit dieses Gasdichtebestimmungs-Verfahrens gegenüber der Wägung beruht ausser auf der grösseren Genauigkeit (die einzige Fehlerquelle, die Druckablesung, besteht ja neben vielen anderen ernstlicheren Fehlerquellen auch bei der Wägung) auch auf der Schnelligkeit der Ausführung. Der Geübte kann an einem Tage zehn Einzel-Dichtemessungen erledigen. Für Atomgewichts-Bestimmungen eignet es sich ganz besonders, weil der dabei nötige Übergang von Atmosphären- auf kleineren Druck bei den Messungen so leicht vorzunehmen ist.

72. In der P.-Sw. hat man auch ein überaus feines Gerät für die Prüfung der Einheitlichkeit und Reinheit flüchtiger Stoffe. So manches Gas, von dessen Reinheit wir glaubten überzeugt sein zu dürfen, hielt dieser empfindlichen Probe nicht stand.

Eine solche Erfahrung machten wir z. B. bei Äthan, das wir mit grösster Sorgfalt aus Zinkäthyl und Wasser dargestellt und in der Vakuumapparatur durch Fraktionieren gereinigt hatten. Wir zerlegten das nach den Tensionsmessungen einheitlich erscheinende $C_2H_6$ durch fraktionierte Kondensation in fünf Fraktionen (I bis V) und verglichen deren Gasdichten miteinander, indem wir Fraktion I bei allen Messungen als Vergleichsgas benutzten. I ergab bei Nullstellung der Wage den Druck 685·4 mm. Wie

die folgende Zusammenstellung zeigt, wichen die entsprechenden Drucke bei II bis V von diesem Werte ziemlich stark ab, obwohl alle Fraktionen in der Tension fast genau übereinstimmten:

| Fraktion | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|
| Abweichung des Nullstellungsdruckes gegenüber Fraktion I . . . . | + 0·7 mm | − 3·9 mm | − 3·9 mm | + 1·6 mm |
| Die Tension betrug 247·0 mm bei [1] | − 107·4° | − 107·1° | − 107·3° | − 107·4° |

Man darf wohl annehmen, dass die Mittelfraktionen (III, IV) die reinsten waren. Aus den Messungen folgt also, dass dieses Äthan noch flüchtigere und weniger flüchtige Verunreinigungen von geringerer Dichte enthielt[2].

Die Anwendung der P.-Sw. bewies uns auch in verschiedenen Fällen, wie ausserordentlich schwer es ist, die letzten Spuren Wasser aus einem Gase zu entfernen.

73. Ein Beispiel für ein wirklich einheitliches Gas gab uns das aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellte $C_2H_4$, das sich darum vortrefflich als Grundvergleichsgas für die Gasdichtebestimmung mit der Sw. eignet, zumal seine Dichte und Kompressibilität zuverlässig bekannt sind. Wir fraktionierten unseren $C_2H_4$-Vorrat und verglichen wie beim $C_2H_6$ die Einstellungsdrucke aller folgenden Fraktionen (II bis XII) mit demjenigen von Fraktion I (736·7 mm). Die Druckunterschiede waren (wir führen sämtliche Einzelmessungen an) in Millimetern:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| bei Fraktion II: | + 0·2 | 0 | + 0·1 | + 0·1 | |
| III: | 0 | + 0·1 | + 0·1 | 0 | 0 |
| XI[3]: | 0 | 0 | + 0·1 | + 0·1 | 0 |
| XII: | − 0·8 | − 0·8 | − 0·7 | − 0·7. | |

Bis auf die letzte Fraktion, die noch etwas schwereres Gas, wohl Spuren Alkoholdampf, enthielt, war dieses $C_2H_4$ also ersichtlich ganz rein.

74. Als weiteres Beispiel seien noch von einer Vergleichung der Dichten je einer Probe $C_2H_4$ und $C_2H_6$ alle aufeinanderfolgenden Messungen wiedergegeben:

| Gas | Einstellungsdruck in mm | Differenz der Drucke in mm |
|---|---|---|
| $C_2H_4$ | 735·00 | |
| | | 56·0 |
| $C_2H_6$ | 678·99 | |
| | | 56·0 |
| $C_2H_4$ | 735·00 | |
| | | 55·8 |
| $C_2H_6$ | 679·21 | |
| | | 55·8 |
| $C_2H_4$ | 735·00 | |
| | | 56·0 |
| $C_2H_6$ | 679·02 | |
| | | 55·8 |
| $C_2H_4$ | 735·00 | |

Mittel: 55·90.

[1] Temperaturmessung mit Tensionsthermometer.

[2] Die Art der Verunreinigungen haben wir nicht untersucht, da diese Frage für uns hier nicht wichtig war.

[3] Die zwischen III und XI liegenden sechs Fraktionen verhielten sich genau wie III und XI.

Zwischen den Messungen evakuierten wir, nachdem das $C_2H_4$ oder $C_2H_6$ durch Kondensieren mit flüssiger Luft aus dem Wagegehäuse entfernt war, jedesmal 15 Minuten mit der Quarz-Volmerpumpe; das McLeodsche Manometer zeigte danach 0·0005 mm Druck an.

75. Schliesslich folgt noch ein Versuch, der uns die Frage beantworten sollte, ob sich bei der Gasdichtebestimmung mit der P.-Sw. Gasadsorption auf der Quarzoberfläche bemerkbar macht:

Wir bestimmten die Dichte einer Probe $SO_2$ durch Vergleichen mit $C_2H_4$ einmal mit der P.-Sw. in der sonst immer angewendeten Form (die Bestimmungen wurden noch ohne magnetische Nullstellungsregelung mit der Wage nach Fig. 6 gemacht) und darauf ein zweites Mal, nachdem das volle Gegengewicht (Oberfläche: 6 cm³) am Wagebalken (Fig. 6, Hauptzeichnung) durch einen zylindrischen, mit einem Loch versehenen Hohlkörper von gleichem Gewicht, aber viel grösserer Oberfläche (50 cm³) ersetzt war (vgl. Nebenzeichnung III in Fig. 6). Wenn eine nachweisbare Menge Gas von der Quarzfläche adsorbiert würde, so hätte, da die Adsorption bei dem leicht kondensierbaren $SO_2$ (Siedepunkt: — 10°) unzweifelhaft diejenige beim niedrig siedenden (— 104°) $C_2H_4$ übertreffen muss, die zweite Bestimmung für das $SO_2$ eine andere, nämlich etwas höhere Dichte (entsprechend niedrigerem Einstellungsdruck) finden lassen müssen als die erste. Für beide Bestimmungen wurden dieselben Proben $SO_2$ und $C_2H_4$ verwendet.

a) Bestimmung mit vollem Gegengewicht. Einstellungsdruck (auf 0° reduziert; Mittel von fünf übereinstimmenden Messungen) beim $C_2H_4$: 733·95 mm, beim $SO_2$: 320·68 mm.

b) Bestimmung mit hohlem Gegengewicht. Druck beim $C_2H_4$: 699·44 mm, beim $SO_2$: 305·55 mm.

Die Dichte des $C_2H_4$ bei 0° und 733·95 mm ist **0·00121695**[1]. Ebenso gross ist also nach Messung a) die Dichte des $SO_2$ bei 0° und 320·68 mm. Bei 0° und 699·44 mm (b) ist die Dichte des $C_2H_4$ 0·00115935. Dies ist auch die Dichte des $SO_2$ bei 0° und 305·55 mm. Die das Boyle-Mariottesche Gesetz und die Kompressibilitätskorrektion benutzende Umrechnung auf 0° und 320·68 mm, den Druck des $SO_2$ bei Messung a), ergibt aus Messung b)

$$D_{0;\,320\cdot68} = \frac{0\cdot00115935 \cdot 320\cdot68}{305\cdot55}(1 + 1\cdot5\,\alpha) = \mathbf{0\cdot00121695},$$

in völliger Übereinstimmung mit dem bei a) gefundenen Werte, ein Beweis dafür, dass die Messung mit der P.-Sw. durch Adsorptionserscheinungen nicht beeinträchtigt wird.

## F. Magnetische Wägung mit der Schwebewage.

76. Wie schon oben (7) angedeutet wurde, kann man den Magnetismus nicht nur für die Nullstellungsregelung der Schwebewage, sondern auch unmittelbar zur Wägung benutzen, indem man als

[1] Für $C_2H_4$ ist (vgl. 29) $D_{0;\,76} = 0\cdot00126041$; $a = 102 \cdot 10^{-6}$ (Batuecas, Helv. chim. acta **5**, 546 (1922); $a = 81 \cdot 10^{-6}$). Für $SO_2$ $D_{0;\,76} = 0\cdot0029266$; $a = 314 \cdot 10^{-6}$ (Guye, Bull. Soc. Chim. **5**, 339 (1909); $a = 107 \cdot 10^{-6}$). Die von uns beim $SO_2$ gefundene Dichte weicht von der aus den Guyeschen Daten berechneten 0·0012291 (für 0° und 320·7 mm) ab. Jedoch brauchten wir hier auf die Reinigung des $SO_2$ keinen besonderen Wert zu legen; wir entnahmen es einer Bombe.

Mass für das zu bestimmende Gewicht die zur Zurückführung der Wage in die Nullstellung erforderliche magnetische Kraft nimmt; deren Grösse ergibt sich beim verschiebbaren Dauermagneten aus dessen Stellung, beim Elektromagneten aus der Stromstärke. Auf solche Weise lassen sich Gasdichten mit der Magnetschwebewage ziemlich genau messen. Doch auch für Wägungen gewöhnlicher Art ist die magnetische Wägung anzuwenden und schon wiederholt angewendet — oder wohl richtiger: empfohlen worden[1]).

Wir haben in dieser Richtung erst vorläufige Versuche unter Benutzung unserer einfachen Magnetwage (Fig. 5) und unter Beschränkung auf Gasdichtebestimmung[2]) gemacht:

### a) Dauermagnet.

77. Die Sw. war ohne den „Messmagneten" im Vakuum im Gleichgewicht; ihre Schwingungsdauer betrug 12 Sekunden. Sie stand auf einer erschütterungsfreien Mauerkonsole; eine biegsame Glasrohrfeder verband sie mit der Nebenapparatur. Ablesung mit Gegenzeiger. Arbeitstemperatur: 0°. Es kam hier natürlich besonders auf das Gleichbleiben der Nullstellung an, da die stete Nachprüfung des Nullpunktes durch die Druckmessungen fortfiel. Dass man auf eine Änderung der Nullstellung nicht sogleich aufmerksam gemacht wird, ist der wunde Punkt der magnetischen Wägung. Wir bemühten uns sehr, eine Lagerung des Wagekörpers zu finden, bei der die Nullstellung möglichst genau erhalten blieb, allerdings ohne voll befriedigenden Erfolg.

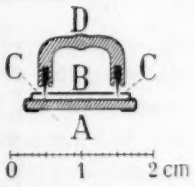

Fig. 10.

78. Leidlich gut bewährte sich folgende Lochlagerung der Stahlspitzen, auf denen die Wage schwang (Fig. 10): *A* ist ein am Wagegestell befestigtes ebengeschliffenes Glasplättchen. Über ihm befindet sich in kleinem Abstand ein Metallblech *B*, das zwei kreisförmige Löcher (*C*) trägt. Durch deren Mitte gehen die beiden, auf der Glasplatte ruhenden Nadelspitzen des Wagefusses *D* hindurch. Steht *A* vollkommen wagerecht, so stellen sich bei stärkerem Schwingen der Magnetwage, wie es durch schnelles Annähern eines Magneten leicht zu bewirken ist, die Wagefüsschen, auch wenn sie vorher einer Seite der Löcher *C* angelegen haben, von selbst so ein, dass sie in die Mitte der Löcher kommen und bei kleiner werdender Schwingungsweite die Lochränder nicht berühren. Diese Lagerung wäre mustergültig, wenn es nicht so schwierig wäre, Platte *A* ganz wagerecht zu stellen. Steht sie auch nur ein wenig schief, so gleiten die Wagefüsschen beim Schwingen an das Metallblech *B* heran[3]); vgl. 100.

79. Der Messmagnet liess sich an einem über eine Rolle laufenden, in ein Gegengewicht endenden Faden leicht auf und nieder bewegen. Er glitt reibungslos in einem ihn genau umschliessenden, in Millimeter geteilten Glasrohr, an dem seine Stellung auf $^1/_{10}$ mm genau abgelesen werden konnte, was durch ein auf das untere verjüngte Ende des Magneten aufgekittetes, mit einer haarfeinen, rundum gehenden Marke versehenes,

---

[1]) Z. B. schon im D.R.P. 102936 vom 27. 1. 1898; vgl. Anm. S. 335.

[2]) Für welche die magnetische Wägung bisher noch nicht angewendet worden ist.

[3]) Dass sie richtig stehen, ist am langen Ausschwingen der Wage und daran zu erkennen, dass diese der kleinsten Bewegung des Messmagneten nachgibt.

kurzes Glasrohr erleichtert wurde (Vermeidung der Parallaxe wie beim Ablesen von Büretten).

80. Der Messmagnet muss sich in der Schwingungsebene der Wage befinden. Dagegen ist es für die Messung nicht wesentlich, ob er genau über der Schwingungsachse oder bis zu einigen Zentimetern seitlich steht. Beim Aufbewahren darf er nicht in der Nähe von Eisen und Stahl liegen oder diese gar berühren, wenn sein Magnetismus unverändert bleiben soll. Eine Änderung des Magnetismus des kleinen Wagemagneten unter der Einwirkung des starken Messmagneten war nicht zu bemerken.

Mit der beschriebenen Anordnung beherrschte die Messung bei Luft als Füllgas das ganze Druckgebiet vom Vakuum bis Atmosphärendruck.

81. Wir eichten die Wage, indem wir für eine Reihe von Stellungen des Messmagneten die zugehörigen Luftdrucke feststellten und aus ihnen eine vollständige „Eichkurve" herstellten. Beispielsweise ergaben sich für einen unserer Messmagnete:

| Luftdruck (0°; *Hg* von 0°) in mm | Verschiebung des Messmagneten zur Wage hin in mm | Luftdruck (0°; *Hg* von 0°) in mm | Verschiebung des Messmagneten zur Wage hin in mm |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 149·6 | 226·0 |
| 12·5 | 55·0 | 199·4 | 249·0 |
| 20·5 | 79·0 | 249·3 | 265·5 |
| 30·5 | 103·0 | 299·1 | 278·5 |
| 40·4 | 122·0 | 398·8 | 298·8 |
| 49·9 | 137·0 | 498·6 | 313·5 |
| 59·8 | 152·0 | 598·3 | 324·7 |
| 72·3 | 166·0 | 699·0 | 334·0 |
| 99·7 | 194·0 | | |

Wiederholung der Messungen im Laufe vieler Wochen führte immer zu denselben Werten. Die Magnetverschiebung für gleiche Druckänderung ist gross bei den niedrigen, viel geringer bei den hohen Drucken. Sie genügt aber in allen Druckgebieten, um die Drucke (oder Gasdichten) bis auf Bruchteile eines Prozentes zu messen.

82. Eine Änderung in der Nullstellung der Wage würde natürlich die „Eichkurve" wertlos machen. Sie lässt sich aber mit Hilfe eines schwächeren „Ausgleichmagneten" (wir benutzten Magnete von 3 mm Dicke und 20 cm Länge) unschwer beseitigen. Man verfährt dazu folgendermassen:

Der Messmagnet wird in die laut Eichkurve dem Druck 0 entsprechende Stellung gebracht. Steht die frei schwingende Wage nun im Vakuum nicht, wie sie sollte, auf Null ein, so nähert man ihr den betreffenden Pol des Ausgleichmagneten, bis die Nullstellung erreicht ist, und stellt ihn in dieser Lage fest. Nun gilt, wie uns viele Versuche bewiesen[1]), die Eichkurve in ihrer vollen Länge wieder.

83. Natürlich muss darauf geachtet werden, dass in der ganzen Zeit, während der man die Eichkurve Messungen zugrunde legt, am Abstande zwischen Wage und Mess-

[1]) Wir änderten die Nullstellung der Wage absichtlich (mit einem der Wage von unten genäherten Magneten) sehr stark (entsprechend Luftdruckänderungen bis 5 cm).

magnetteilung, sowie an den in unmittelbarer Nähe der Wage befindlichen Eisenteilen nichts geändert wird. Ausserhalb eines Abstandes von etwa 30 cm von der Wage beeinflusste die Annäherung selbst grosser Eisenmassen (10 kg) diese Wage nicht mehr merklich (im Gegensatz zu der hochempfindlichen Präzisionswage, vgl. 68).

Wir überzeugten uns, dass die Wirkung des Messmagneten auf den Wagemagneten gleich blieb, wenn zwischen beide der Deckel des 0°-Bades geschoben, oder wenn die Höhe der Wasserfüllung im Bade geändert wurde.

84. Die Eichkurve ist von „Luftdruck“ ohne weiteres auf „Gasdichte“ umzustellen. Gasdichten lassen sich so mit etwa 1% Genauigkeit äusserst einfach und in wenigen Sekunden messen. Beispiele:

I. Dichtebestimmung von $CO_2$. N.-Dichte (Messung bei 466·5 mm Druck) gefunden: 0·001970 statt 0·001977 (vgl. 46).

II. Analyse eines Gemisches von 27·0% $CO_2$ und 73·0% Luft (analysiert nach 47). Dichte (Messung bei 308·2 mm) gefunden: 0·001472. Daraus berechnen sich: 26·2% $CO_2$ und 73·8% Luft.

### b) Elektromagnet.

85. Der Dauermagnet kann durch einen Elektromagneten ersetzt werden. Dann tritt bei der Messung an Stelle der Änderung des Abstandes die Änderung der Stromstärke. Dabei ist ein besonderer Vorteil, dass die Stromstärke dem auszugleichenden Gewicht und Auftrieb (also auch dem Einstellungsdruck und der Gasdichte) proportional ist; die „Eichkurve“ wird (praktisch annähernd) eine Gerade (siehe 89).

Im übrigen ändert sich gegenüber der Arbeitsweise mit dem Dauermagneten wenig. Nullpunktsverschiebungen der Wage lassen sich mit einem Ausgleichmagneten oder auch rechnerisch unschädlich machen (vgl. 90).

86. Wir benutzten dieselbe Wage wie bei den Versuchen mit dem Dauermagneten. Der über ihr in der Schwingungsebene angebrachte Elektromagnet bestand aus einem ausgeglühten Weicheisenkern von 10 mm Durchmesser und 20 cm Länge, die ihn umgebende 6 cm lange Spule aus 850 Windungen 0·5 mm starken Kupferdrahtes. Stromquelle: ein Akkumulator; Milliamperemeter von 0 bis 150 Milliamp.; Regulierwiderstand von 1000 Ohm. Der Eisenkern endete etwa 3 cm über dem Wagegehäuse. Mit dieser Einrichtung liessen sich Messungen zwischen Vakuum und 1 Atm. Luftdruck vornehmen. 760 mm Druck entsprach etwa 140 Milliamp. Stärke des magneterregenden Stromes.

87. Unter der Einwirkung der stromdurchflossenen Spule wurde der Eisenkern selbst zu einem schwachen Dauermagneten. Sein bleibender Magnetismus änderte sich aber gleich nach der ersten Stromeinwirkung nicht mehr merklich, so dass dadurch keine Störung hervorgerufen wurde.

Für die Wirkung des Elektromagneten auf den Wagemagneten gilt folgendes: Sie ist um so stärker, je tiefer der Kern in die Spule hineinragt; sie ist wenig abhängig vom Abstand der Spule selbst von der Wage, aber natürlich stark abhängig von der Entfernung zwischen Wage und Kernende. Wenn man also einen hinreichend langen Kern nimmt, kann man die Spule in ziemlicher Höhe über der Wage anordnen, was den Aufbau der Apparatur erleichtert (bei unseren Versuchen stand der Kern 5 cm aus

der Spule heraus). Die gewöhnlichen Temperaturänderungen beeinflussen die Magnetwirkung nicht merklich.

88. Gleicher Gasdichte im Wagegehäuse entsprechen auch sehr genau übereinstimmende Milliamp.-Ablesungen. Diese schwankten z. B. bei einem Versuch (Gehäuse luftleer), bei dem wir in längeren Zwischenräumen die Stromstärke so regelten, dass die Wage auf Null einstand, nur zwischen 8·1 und 8·2 Milliamp.; bei einem anderen (700 mm Luftdruck) zwischen 143·0 und 143·2 Milliamp.

89. Bei der Eichung unserer Wage mit Luft fanden wir folgende Werte:

| I. Luftdruck in mm | II. Milliamp. abgelesen | III. Milliamp.-Steigerung gegenüber Druck 0: | IV. Quotient I/III |
|---|---|---|---|
| 0 | 7·3 | — | — |
| 47·1 | 17·9 | 10·6 | 4·5 |
| 104·0 | 30·1 | 22·8 | 4·6 |
| 155·8 | 41·7 | 34·4 | 4·5 |
| 205·7 | 52·2 | 44·9 | 4·6 |
| 306·6 | 73·5 | 66·2 | 4·6 |
| 405·3 | 92·0 | 84·7 | 4·8 |
| 506·9 | 112·2 | 104·9 | 4·8 |
| 605·4 | 133·0 | 125·7 | 4·8 |
| 705·0 | 153·0 | 145·7 | 4·8 |

Die annähernde Gleichheit der Quotienten „Druckzunahme: Stromzunahme“ (IV) entspricht dem nahezu geraden Verlauf der Eichkurve (siehe 85).

90. Wegen der Proportionalität der Zunahmen von Druck und Stromstärke ist es bei der elektromagnetischen Wägung nicht nötig, die Wage mit einem Ausgleichmagneten zunächst wirklich auf Null einzustellen. Es genügt, die Milliamp.-Zahl zu bestimmen, bei welcher die Wage im Vakuum auf Null einsteht, und diese von den weiteren Milliamp.-Ablesungen abzuziehen, also bei Messungen und Eichkurve durchweg die Milliamp.-Steigerungen gegenüber der Nullstellungs-Milliamperezahl zugrunde zu legen (vgl. Reihe III in der Tabelle unter 89).

91. Einige Zahlen mögen den Grad der Übereinstimmung zwischen magnetisch (aus Stromstärke und Eichkurve) bestimmten und unmittelbar am Manometer abgelesenen Luftdrucken veranschaulichen:

| | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| Milliamp., abgelesen . . . | 20·0 | 45·0 | 70·0 | 95·0 | 130·0 |
| Aus der Eichkurve berechneter Druck in mm . . | 55·0 | 170·0 | 290·0 | 414 | 590 |
| Am Manometer abgelesener Druck in mm . . . . | 55·2 | 169·6 | 290·0 | 412·2 | 588·3. |

Wiederholung der Prüfung mit $CO_2$ (vgl. 84) ergab ähnliche Resultate wie bei der Messung mit dem Dauermagneten.

Die Genauigkeit der elektromagnetischen Gasdichtebestimmung mit der Sw. ist also auch durchaus befriedigend. Unzweifelhaft lässt sie sich durch Benutzung der P.-Sw. steigern. Wir beabsichtigen, hierauf später zurückzukommen.

92. Hier sei nur auf einen Punkt noch hingewiesen, der für eine praktische Anwendung der magnetischen Gasdichtebestimmung (Rauchgasanalyse u. dgl.) von Bedeutung ist, nämlich die Möglichkeit, bei Messungen unter Atmosphärendruck den Einfluss der Schwankungen von Temperatur und Barometerstand auf einfache Weise auszuschalten. In Fig. 11 bedeuten: *1* die Sw., *2* den Messelektromagneten, *3* die Stromquelle, *4* den zur Regelung der Magnetstärke dienenden Widerstand, *5* das Galvanometer (das neben der Stromstärken- eine Gasdichteteilung tragen kann), *6* einen Ausgleichregulierwiderstand, der eine Brücke zwischen den Leitungszweigen *I* und *II* bildet.

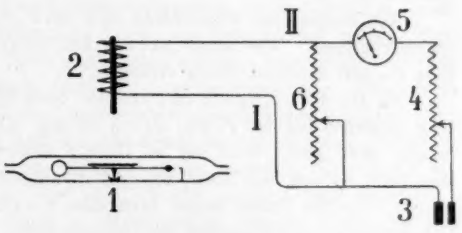


Fig. 11.

Befindet sich das Gas, dessen N.-Dichte (oder die dieser gleichgehende Zusammensetzung bei einem Gemisch) man mit dem Galvanometer messen will, in *1* z. B. unter kleinerem Druck als 760 mm und höherer Temperatur als 0°, so ist seine augenblickliche Dichte geringer als die normale. Um diese aus jener zu erhalten, bedarf es einer Korrektion durch einen Multiplikationsfaktor, der für bestimmten Druck und Temperatur für alle Gase praktisch gleich gross ist. Diese Korrektion ist durch entsprechende Einstellung des Brückenwiderstandes *6* sehr einfach experimentell vorzunehmen: Bei passender Regelung des durch die Brücke fliessenden Stromanteils lässt es sich erreichen, dass der durch das Galvanometer *5* gehende Strom in demselben Verhältnis verändert wird, wie sich wirkliche und N.-Gasdichte voneinander unterscheiden. Das Amperemeter zeigt dann unmittelbar die korrigierte N.-Dichte an.

## G. Winke für die Anfertigung der Schwebewagen [1]).

93. Die Herstellung des Wagekörpers erleichtert man sich, indem man die massstäbliche Zeichnung auf Asbestpappe überträgt und die einzelnen Stücke auf dieser aneinanderschmilzt,

[1]) Vgl. die Fig. 3, 5, 6, 7, 8.

die zu verbindenden Teile vor dem Zusammenschmelzen genau ihrer späteren Lage entsprechend, durch Einstecken in Korke, Unterlegen von Schälchen, Anbringen von Schlitzen in der Asbestunterlage u. dgl. festlegt,

unbeabsichtigtes Erhitzen von Teilen, die nicht warm werden dürfen (z. B. des Wagemagneten; Gefahr der Entmagnetisierung!), durch Schützen mit Asbestpapier oder Gegenblasen von Luft verhütet,

für das Aneinanderschmelzen der nur 1 bis $1^1/_2$ mm dicken Stäbchen und Röhrchen ein spitzes, 10 bis 15 mm hohes Flämmchen benutzt, wie es entsteht, wenn man das Gas ohne Luftzumischung aus einem auf $^1/_5$ bis $^1/_2$ mm verjüngten Glasrohr herausbrennen lässt.

Bei Beachtung dieser Winke ist die Anfertigung der gläsernen Sw. kein Kunststück.

Auch die Quarz-P.-Sw. kann man sich bei einiger Übung unter Benutzung einer kleinen spitzen Sauerstoffgebläseflamme selbst herstellen. In der Regel wird man sie wohl von einer Quarzbläserei, am besten nach einem genauen Glasmodell, anfertigen lassen[1]; das Einsetzen des Röhrchens mit dem Magneten und die Einstellung der Wage besorgt man selbst.

Neu hergestellte Wagebalken lässt man einige Tage „altern", ehe man sie in Benutzung nimmt. Wie schon Steele und Grant beobachteten auch wir einige Male, dass sie sich zunächst etwas verzogen.

94. Die Hohlkugeln (bei der Sw. etwa 15 mm Durchmesser, 2 bis 3 $cm^3$ Inhalt, $^1/_2$ g Gewicht; bei der P.-Sw. 30 bis 33 mm, 15 bis 17 $cm^3$, 1 bis 2 g) müssen gleichmässig dünn sein, damit sie bei kleinem Gewicht den Druckänderungen widerstehen[2]. Man zieht sie von dem Rohr, aus dem sie aufgeblasen wurden, noch in heissem Zustande ab, so dass der Druck innen nach dem Erkalten nur etwa $^1/_2$ Atm. beträgt und der Unterschied zwischen innerem und äusserem Druck bei der Benutzung möglichst klein bleibt.

95. Die Glas- oder Quarzmasse für das volle Gegengewicht muss annähernd dasselbe Gewicht haben wie die Hohlkugel (Wägung vor dem Ansetzen an den Wagebalken). Die Schwerpunkte von Hohlkugel und Gegenwicht sollen möglichst gleich weit von der Schwingungsachse entfernt sein.

Die Spitze des 1 bis 2 cm langen Zeigers, in den das Gegengewicht ausläuft, muss so fein wie möglich ($^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ mm) sein.

96. Die Füsschen der Wagen bestehen aus kurzen, an einer Seite geschlossenen, engen Rohrstückchen, in welche die Stahlspitzen (die etwa 5 mm langen Enden feiner Nähnadeln (Nr. 10 oder 11; vorher mit Lupe oder Mikroskop auf Unversehrtheit der Spitze prüfen!) mit leichter Reibung eben hineingehen. Röhrchen und Spitzen sind schon möglichst genau abzupassen, ehe jene an die seitlichen Fortsätze des Wagebalkens angeschmolzen werden. Nachdem dies geschehen ist, nimmt man die letzte Einstellung der Wagefüsschen durch Verkürzen (Abkneifen) der Nadelstücke vor. Man lässt hierzu die Wage, während die noch nicht eingekitteten Spitzen in den Röhrchen stecken[3], auf einer ebenen Glasunterlage schwingen. Die Spitzen müssen symmetrisch zur Schwingungsebene der Wage stehen.

---

[1] Die Firma Hanff und Buest, Berlin NW. 6, Luisenstr. 67, hat für uns mehrere Quarz-P.-Sw. ausgeführt.

[2] Bei einer für die P.-Sw. bestimmten Kugel prüft man die Zusammendrückbarkeit nach 12.

[3] Das Herausfallen der Spitzen beim Umkehren der Wage oder beim Abnehmen von der Unterlage kann man durch Anhalten eines Magneten verhindern.

Festgekittet werden die Stahlspitzen erst nach vorläufiger Einstellung der Wage (siehe 98).

97. Das **Einstellen der Wage** erstreckt sich auf die Regelung der Schwingungsdauer (Empfindlichkeit) und der Null-(Gleichgewichts-)Stellung. Diese hat in der Regel entweder Atmosphärendruck oder dem Druck Null zu entsprechen. Im letzten Falle bedient man sich bei der Einstellung eines evakuierbaren, mit einem Stopfen zu verschliessenden Gehäuses, in das die Wage auf einem die Schwingungsunterlage (ebene Glasplatte; besser gleich die Korundnäpfchen) tragenden Gestell geschoben wird.

Die Mittel zur Einstellung sind, nach zunehmender Feinheit: Verkürzen einer Seite des Wagebalkens, Verlegen des Schwerpunktes durch Biegen des Balkens, Zugeben oder Wegnehmen von Glas (Quarz) an den hierfür vorgesehenen Ansätzen (Fig. 3, *E*).

Die Schwingungsdauer soll mindestens 10 Sekunden bei der Sw., gegen 20 Sekunden bei der P.-Sw. betragen.

98. Ist die Wage annähernd eingestellt, so werden die **Stahlspitzen in ihre Lager eingekittet**. Der Frage nach einer zweckmässigen, dem Wechsel zwischen Zimmertemperatur und 0° dauernd widerstehenden Befestigung der Metallspitzen haben wir viel Zeit geopfert, weil die Brauchbarkeit der P.-Sw. von ihrer Lösung abhing. Einfaches Festklemmen der Spitzen in den (dazu nach unten schwach verjüngten) Röhrchen erwies sich bei langem Gebrauch der Wage nicht als durchaus zuverlässig. Die meisten Kitte, die wir versuchten (Siegellack, Marineleim, geschmolzenes Silberchlorid u. a.), lockerten sich ebenfalls im Laufe der Zeit. Gut und dauernd bewährte sich dagegen „Bakelit A fest“[1]), ein Material, das bei 50 bis 60° zu sintern beginnt, zwischen 60 und 80° zusammenschmilzt, gegen 100° leichtflüssig wird und sich erst oberhalb 140° zersetzt.

Das Einkitten muss mit grosser Sorgfalt vorgenommen werden, damit der Kitt den engen Raum zwischen Metall und Röhrchen ohne Luftbläschen ausfüllt. Die vollständig gesäuberte Wage wird, mit den Öffnungen der Fussröhrchen nach oben, in einem Trockenschrank auf 100° erwärmt, nachdem man in jedes Fussröhrchen ein Bakelitfädchen gesteckt hat. Sobald der Bakelit blasenfrei niedergeschmolzen ist — er muss die Röhrchen etwa zur Hälfte füllen —, bringt man die abgepassten, ebenfalls auf 100° erwärmten Nadelstücke mit einer Pinzette innerhalb des Trockenschrankes in ihre Lager (nicht verwechseln!) hinein. Man lässt die Wage dann im Trockenschrank recht langsam auf Zimmertemperatur abkühlen.

Nun wird die letzte genaue Regelung der Schwingungsdauer und Gleichgewichtsstellung vorgenommen.

99. Bezüglich des **Wagegestelles** (Fig. 7) ist dem schon Gesagten (18, 54) folgendes hinzuzufügen. Man beginnt die Herstellung mit der Befestigung der Korundlagernäpfchen (siehe 16) an den beiden dicken Glasstäben (*A* in Fig. 7), indem man an diese je drei Zäpfchen ansetzt. Nachdem der Stein (der Erhitzen aushält, ohne zu springen) eingesetzt ist, werden die Zäpfchen bis zum Weichwerden erhitzt und an den Stein gedrückt, so dass dieser ganz fest liegt (langsames Kühlen der Stelle!).

Beim Fertigmachen des Gestelles entsprechend Fig. 7 ist darauf zu achten, dass die Näpfchen möglichst wagerecht stehen und dass ihre tiefsten Punkte genau so weit voneinander entfernt sind wie die Spitzen der Wagefüsschen (mit Zirkel abmessen!). Andernfalls verändert sich die Nullstellung der Wage zu leicht bei der geringsten Erschütterung.

100. Die unter 78 beschriebene und abgebildete (Fig. 10) andere **Wagelagerung**, bei der die Nadelspitzen in Löchern eines Metallbleches auf ebener Unterlage schwingen,

[1]) Vgl. Anmerkung 1, S. 353.

ist schwieriger herzustellen. Die Unterlage besteht aus einem 15 mm langen, 5 mm breiten Stück eines eben geschliffenen und polierten Objektträgers. Man fasst sie in einen Rahmen aus dünnem Glasstab, der mit dem Wagegestell verschmolzen wird.

Für den Blechstreifen (Breite 3 mm) eignet sich $^1/_{10}$ mm starkes Aluminiumblech. Es wird entsprechend Fig. 10 gebogen und durch Andrücken seiner Enden an die Glasunterlage befestigt. Abstand von dieser 1 mm; Durchmesser der beiden Löcher (der Abstand ihrer Mitten muss genau gleich demjenigen der Nadelspitzen sein) 0·6 mm.

Wie schon betont wurde, kommt bei der Lochlagerung alles darauf an, dass die ebene Unterlage wagerecht steht. Ist dies erreicht, so wird die Gleichgewichtsstellung der Wage von Erschütterungen wenig beeinflusst. Zum freien Schwingen bringt sich die Wage immer wieder selbst, sobald man sie einmal kräftig ausschlagen lässt. Dies ist bei geschlossenem Gehäuse nur auf magnetischem Wege möglich. Darum bleibt die Anwendung der Lochlagerung auf die Magnetwage beschränkt. Sie ist weiter nur bei erschütterungsfreier Aufstellung der Wage möglich; auf dem gewöhnlichen Arbeitstisch z. B. gleiten die Wagefüsschen auf der ebenen glatten Fläche so leicht hin und her, dass sie sich häufig an die Lochränder anlegen.

Wir haben mit dieser Lagerung noch wenig praktische Erfahrungen sammeln können[1]). Bei unseren Messungen bedienten wir uns fast durchweg der Näpfchenlager.

101. Auch die Glasteilung (in $^1/_5$ mm geteilt; Strichstärke höchstens $^1/_{50}$ mm[2]) wird in einem Rähmchen aus dünnen Glasstäbchen am Gestell befestigt (vgl. Fig. 7); der Wagezeiger schwingt 1 bis 2 mm vor ihr.

Der — im allgemeinen der Teilung vorzuziehende — Gegenzeiger muss eine ebenso feine Spitze haben wie der Wagezeiger (95) und diesem in der Schwingungsebene in $^1/_2$ bis 1 mm Abstand gegenüberstehen. Er bildet das Ende des dünnen Fortsatzes (*E*, Fig. 7) am Gestell.

102. Die am Gestell vorgesehenen Anschlagdornen (*D*, Fig. 7) zur Begrenzung des Wageausschlages müssen gerade und ohne Unebenheiten sein und senkrecht zur Schwingungsebene stehen, damit die Wage, auch wenn sie einmal etwas heftiger dagegenschlägt (was aber möglichst vermieden werden muss) in den Lagernäpfchen nicht verschoben wird.

103. Bezüglich des Wagegehäuses (Fig. 3, 6, 9) ist noch zu sagen, dass das Ansatzrohr (*L* in Fig. 3) genau über den Wagefüssen liegen soll, damit ein- oder ausströmendes Gas die Wage nicht einseitig trifft und verschiebt.

Das Wagegestell muss sich mit seinen Glasfedern (Fig. 7, *C*, *C'*) dem Gehäuse möglichst fest anpressen. Wenn angängig, befestigt man es mit etwas Marineleim am Gehäuse. Ehe dies geschieht und ehe man das Gehäuse durch Verblasen schliesst, regelt man die Lage der Wage und prüft noch einmal Nullstellung und Schwingungsdauer. Dabei wird das Gehäuse vorläufig mit einem Gummistopfen oder einer aufgekitteten Glaskappe verschlossen.

104. Zuschmelzen des Gehäuses. Bei der kleinen Sw. (Fig. 3) wird das zunächst noch längere Rohr einige Zentimeter vor dem Wagezeiger abgezogen und durch Aufblasen gerundet. Man verhütet das Weichwerden des Kittes der Wagefüsschen, indem man den betreffenden Teil des Gehäuses durch ein nasses Tuch, einen Asbestschirm

---

[1]) Vielleicht ergeben sich bei längerem Gebrauch dadurch Schwierigkeiten, dass die Glasunterlage durch die Stahlspitzen angeritzt wird, und es wäre zweckmässiger, als Unterlage Quarz zu wählen.

[2]) Uns lieferte sie die Firma C. P. Goerz, Berlin-Friedenau, Rheinstr. 45/46.

oder dergleichen vor stärkerer Erwärmung schützt. In dieser Hinsicht verlangt das Aneinanderschmelzen der beiden Stücke des weiten Gehäuses der P.-Sw. (bei *C—C*, Fig. 6) wirksamere Massnahmen. Wir kühlten das Gehäuse von aussen durch fliessendes Wasser bis möglichst dicht an die durch eine Asbestschnur geschützte Anschmelzstelle heran und bliesen gleichzeitig durch ein in das Ansatzrohr des Gehäuses gestecktes Glasrohr einen kräftigen Strom staubfreier Luft unmittelbar gegen die Wagefüsschen. Die Kühlung wurde fortgesetzt, bis die Verbindungsstelle erkaltet war.

Zum Schluss wird das Gehäuse am Ansatzrohr mit der übrigen Apparatur verblasen.

105. Für die Herstellung der erforderlichen Dauermagnete konnten wir einen starken Elektromagneten (1000 Gauss, $7^1/_2$ Amp.) benutzen, an dem wir die zu magnetisierenden Stahlstäbe strichen. Zwei- bis dreimaliges Streichen genügte, um ihnen das Höchstmass magnetischer Kraft zu geben. Es empfiehlt sich, die Magnete einige Tage sich selbst zu überlassen, ehe man sie für Messungen verwendet; vgl. auch 80.

Der Wagemagnet bestand aus Stahldraht von 0·4 bis 0·6 mm Stärke. Wir brachten an ihm ein Körnchen Marineleim an, ehe wir ihn in sein ihn eng umschliessendes Rohrlager einführten. Sobald er in der richtigen Stellung war, wurde diese durch Erwärmen des Marineleims festgelegt. Nun schmolzen wir das Röhrchen an beiden Enden zu und setzten es in den Wagebalken ein. Die Notwendigkeit, nachträgliches Erhitzen des Magneten zu vermeiden, wurde bereits betont.

106. Die Manometer füllten wir in der im hiesigen Laboratorium allgemein üblichen Weise: Ein mit dem sorgfältig gereinigten Manometer vorläufig verbundener Kolben enthielt die für die Füllung notwendige Menge reinstes Quecksilber. Die Apparatur wurde unter Auskochen des Quecksilbers im Kolben und unter Erwärmen aller Teile mit der Volmerpumpe evakuiert und darauf von dieser durch Abschmelzen getrennt. Nach dem Erkalten liessen wir das Quecksilber aus dem Kolben in das Manometer fliessen, schmolzen den Kolben ab, liessen trockene Luft in das Manometer ein und setzten es an die Apparatur an.

---

Fräulein Magdalene Neidhardt und Fräulein Käthe Schmidt unterstützten uns bei diesen Untersuchungen sehr eifrig und geschickt. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Hilfe, die sie uns zuteil werden liess.

Der experimentelle Fortschritt, der sich mit der Schwebewage erzielen lässt, ermöglicht und erleichtert mancherlei Arbeiten, z. B. über die Einheitlichkeit von Gasen, über die besten Verfahren zur Darstellung reiner Gase, über die Schwankungen in der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, über Adsorption von Gasen, über die Kompressibilität der Gase, über die Bestimmung von Atomgewichten aus den Gasdichten. Eine Untersuchung der letzten Art, Bestimmung des Atomgewichtes des Bors durch Messung der Dichte von $B_2H_6$, werden wir, wie schon erwähnt wurde, als erstes Beispiel für die praktische Anwendung der P.-Sw. demnächst beschreiben.

---

# Zur Stabilität der Atomkerne.

Von

**L. Strum.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 25.)

Über den Bau des Atomkerns ist jetzt verhältnismässig wenig bekannt, merklich weniger als über den Bau der ihn umgebenden Elektronenhülle. Die Forschungen auf dem Gebiete der natürlichen Radioaktivität einerseits und der künstlichen Atomzertrümmerung andererseits[1]) geben genügenden Grund zur Annahme, dass als Komponenten der Kerne sämtlicher Atome Heliumkerne mit je zwei elementaren positiven Ladungen, Wasserstoffkerne (Protonen) mit je einer positiven Elementarladung und Elektronen auftreten. Diese Komponenten des Kernes sind in ihm anscheinend dicht in kleinen Entfernungen angeordnet. Es folgt z. B. aus den Versuchen von Rutherford und seiner Schüler[2]), dass der Radius des Goldkernes in keinem Fall grösser als $3 \cdot 10^{-12}$ cm ist, wahrscheinlich aber diese Grösse nicht erreicht. Der Heliumkern ist ein Rotationsellipsoid mit den Halbachsen von ungefähr $8 \cdot 10^{-13}$ cm und $4 \cdot 10^{-13}$ cm[3]). In dem Goldkern sind 49 solcher Kerne vorhanden (siehe weiter unten). Nehmen wir an, dass alle diese Kerne dicht aneinander gelagert sind, so erhalten wir, selbst wenn wir dabei das Eigenvolumen der nicht weniger als zwanzig Elektronen vernachlässigen, für den Durchmesser des Goldkernes $4 \cdot 10^{-12}$ cm.

Die Gesetze der Gegenwirkung zwischen den Komponenten der Atomkerne sind bis jetzt nicht festgestellt. Rutherford folgert aus seinen Versuchen, dass in Entfernungen, die kleiner als $3 \cdot 10^{-13}$ cm sind, das Coulombsche Gesetz zu versagen beginnt[4]), und er vermutet sogar, dass im Innern des Kerns die Abstossungskräfte zwischen den

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 581 (1919); Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 374 (1920); E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809 (1921); **44**, 417 (1922); Nature **113**, 457 (1924); G. Kirsch und H. Pettersson, Physik. Zeitschr. **25**, 588 (1924); Naturwissenschaften **12**, 495 (1924).

[2]) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669 (1911); **27**, 478 (1914).

[3]) J. Chadwick und E. S. Bieler, Phil. Mag. **42**, 923 (1921).

[4]) E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 374 (1920).

positiv aufgeladenen Komponenten in Anziehungskräfte verwandelt werden[1]). Es ist möglich, dass die Dynamik der Kernkomponenten ähnlichen Gesetzmässigkeiten unterliegt, wie die Quantendynamik[2]).

Wenn es auch nicht möglich ist mit Gewissheit über Gesetze zu reden, die das Gleichgewicht zwischen den Kernkomponenten bestimmen, so liegt doch gewisses Interesse vor, auf Grund vorhandener Tatsachen nach einer empirischen Aufklärung einiger Bedingungen bezüglich der Stabilität dieses Gleichgewichtes zu suchen. Das wollen wir im folgenden tun.

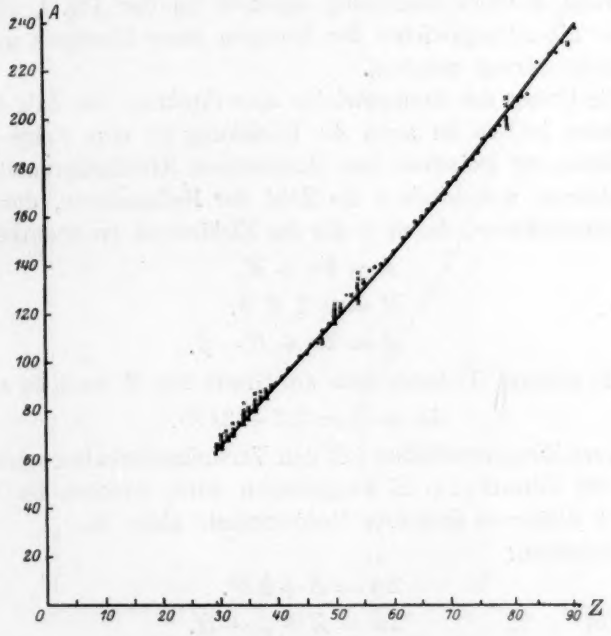


Fig. 1.

Wie bekannt, sind die Atomgewichte sämtlicher Elemente, insbesondere der leichten, ungefähr der verdoppelten Ordnungszahl gleich. Aber je grösser die Ordnungszahl, um so mehr übersteigt das Atomgewicht die verdoppelten Ordnungszahlen.

Ein regelmässiger Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Ordnungszahl kann mit genügender Annäherung durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$A = 2Z + 2kZ^2, \qquad (1)$$

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **42**, 809 (1921).

[2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 217, (1924).

wo $A$ das Atomgewicht, $Z$ die Ordnungszahl ist. Der Faktor $2k$, der nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt wurde, ist gleich 0·0066. In der Fig. 1 gibt die Kurve die Gleichung (1) wieder, durch die Punkte sind die wirklichen Atomgewichte dargestellt.

Die Untersuchungen Astons[1]) zeigten, dass für viele Elemente die Atomgewichte, welche mittels der üblichen chemischen und physikalischen Methoden bestimmt sind, nur Mittelwerte aus den Atomgewichten einzelner Isotopen sind, deren Atomgewichte ihrerseits durch ganze Zahlen ausgedrückt sind. Daraus folgt, dass die Gleichung (1) nur eine gewisse mittlere Beziehung darstellt (in der Fig. 1 sind durch Kreuzchen die Atomgewichte der Isotopen jener Elemente angedeutet, die in solche zerlegt wurden).

Da die Grösse des Atomgewichts eine Funktion der Zahl der Kernkomponenten ist, so ist auch die Beziehung (1) eine Folge einer gewissen Beziehung zwischen den elementaren Kernkomponenten.

Bezeichnen wir durch $n$ die Zahl der Heliumkerne, durch $H$ die der Wasserstoffkerne, durch $\beta$ die der Elektronen im Atomkern, so ist

$$A = 4n + H, \tag{2}$$

wo $H = 0, 1, 2, 3.$

$$Z = 2n + H - \beta. \tag{3}$$

Die Beziehung (1) kann man auf Grund von (2) auch so schreiben:

$$4n + H = 2Z + 2kZ^2. \tag{1a}$$

Besseres Zusammenfallen mit den Versuchsergebnissen erhält man, wenn in der Formel (1a) $H$ weggelassen wird, welches im Vergleich mit $4n$ für Elemente grösserer Ordnungszahl klein ist.

Wir erhalten:

$$2n = Z + kZ^2. \tag{4}$$

Aus (3) $\qquad 2n = Z + \beta - H.$

Eingesetzt in (4) liefert das

$$\beta - H = kZ^2. \tag{5}$$

Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich $k = 0{\cdot}0032$.

Die Formel (5) gibt die Beziehung zwischen den Zahlen einiger elementarer Kernkomponenten und der gesamten Kernladung wieder. In der Fig. 2 entspricht die Kurve der Formel (5), durch Punkte sind die Zahlen gegeben, welche unmittelbar nach (2) und (3) bestimmt sind. Dabei ist $A$ gleich dem Atomgewicht der Isotopen.

---

[1]) F. W. Aston, Phil. Mag. **39**, 454, 611, (1920); **40**, 628 (1920); **42**, 140, 436 (1921); **45**, 934 (1923); **47**, 385 (1924).

Nach der Theorie von L. Meitner[1]), sind die Heliumkerne, die im Inneren des Atomkerns eingeschlossen sind, zweierlei Art. Die einen von ihnen sind durch Elektronen neutralisiert, so dass jedem Kern zwei Elektronen zukommen, sie sind nichts anderes, als neutrale Heliumatome. Ihre Zahl bezeichnen wir nach Meitner durch $\alpha'$. Die anderen Heliumkerne besitzen je zwei Ladungen und sind $\alpha$-Teilchen im eigentlichen Sinne. Ihre Zahl bezeichnen wir durch $\alpha$. Auf diese Weise ist

$$n = \alpha + \alpha'. \tag{6}$$

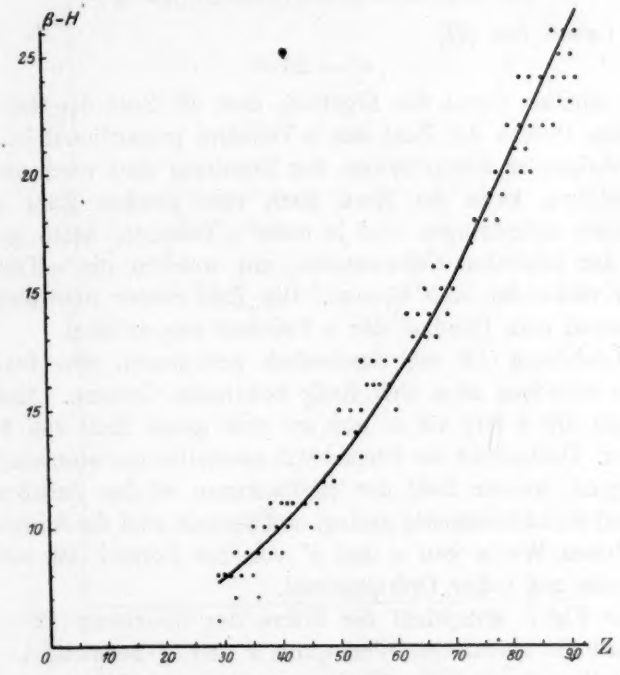


Fig. 2.

Ist die Ordnungszahl eine gerade Zahl, so ist

$$\alpha = \frac{Z}{2}\ ^{2}) \tag{7}$$

$$\alpha' = n - \frac{Z}{2}. \tag{8}$$

Die Zahl der Elektronen, die mit $\alpha$-Teilchen verbunden sind, bezeichnen wir durch $\beta_\alpha$.

[1]) Zeitschr. f. Physik **4**, 146 (1921).

[2]) L. Meitner, loc. cit.

$$\beta_a = 2\alpha' = 2\left(n - \frac{Z}{2}\right). \tag{9}$$

Die gesamte Elektronenzahl

$$\beta = \beta_a + H. \tag{10}$$

Daher

$$\beta - H = \beta_a = 2\alpha'. \tag{11}$$

Die Gleichung (5) bekommt folgenden Ausdruck:

$$2\alpha' = k[2n - (\beta - H)]^2 = 2k(n - \alpha')^2.$$

Auf Grund von (11):

$$\alpha' = 2k\alpha^2. \tag{12}$$

Wir erhalten somit das Ergebnis, dass die Zahl der Heliumatome der zweiten Potenz der Zahl der $\alpha$-Teilchen proportional ist.

Mit steigender Komplikation des Kernbaus und wachsender Zahl der $\alpha$-Teilchen, kann der Kern auch eine gewisse Zahl neutraler Heliumatome unterbringen und je mehr $\alpha$-Teilchen, desto grösser ist die Zahl der neutralen Heliumatome, mit welchen die $\alpha$-Teilchen im Atomkern verbunden sein können. Die Zahl dieser neutralen Atome ist annähernd dem Quadrat der $\alpha$-Teilchen proportional.

Die Gleichung (12) ist, algebraisch genommen, eine funktionelle Beziehung zwischen zwei sich stetig ändernden Grössen. Aber in der Tat können die $\alpha$ wie die $\alpha'$ nur um eine ganze Zahl von Einheiten anwachsen. Deshalb ist die Formel (12) zweifellos nur eine annähernde. Bei genügend grosser Zahl der Heliumkerne ist das Anwachsen um eine Einheit verhältnismässig gering, und deshalb sind die Abweichungen der wirklichen Werte von $\alpha$ und $\alpha'$ von der Formel (12) nicht gross für Elemente mit hoher Ordnungszahl.

In der Fig. 3 entspricht die Kurve der Gleichung (12)[1]. Durch Punkte sind die wirklichen Werte von $\alpha$ und $\alpha'$ bezeichnet.

Wie bekannt, sind die Elemente mit gerader Ordnungszahl am meisten verbreitet. Sie können eine ziemlich grosse Zahl von Isotopen (bis neun) wie mit geraden, so auch ungeraden Atomgewichten besitzen. Wahrscheinlich sind Kerne von solchem Bau von der grössten Stabilität.

Ist die Ordnungszahl eine ungerade, so tritt für die einzelnen Kernkomponenten eine gewisse Zweideutigkeit auf. Es sind zwei Annahmen möglich[2]:

$$\alpha = \frac{Z-1}{2}, \tag{13a}$$

[1] Für ungerade Ordnungszahlen, siehe (12a) und (12b).

[2] L. Meitner, loc. cit.

oder

$$\alpha = \frac{Z+1}{2}. \tag{13b}$$

Im ersten Fall ist

$$\alpha' = n - \frac{Z-1}{2}; \qquad \beta_\alpha = 2\left(n - \frac{Z-1}{2}\right).$$

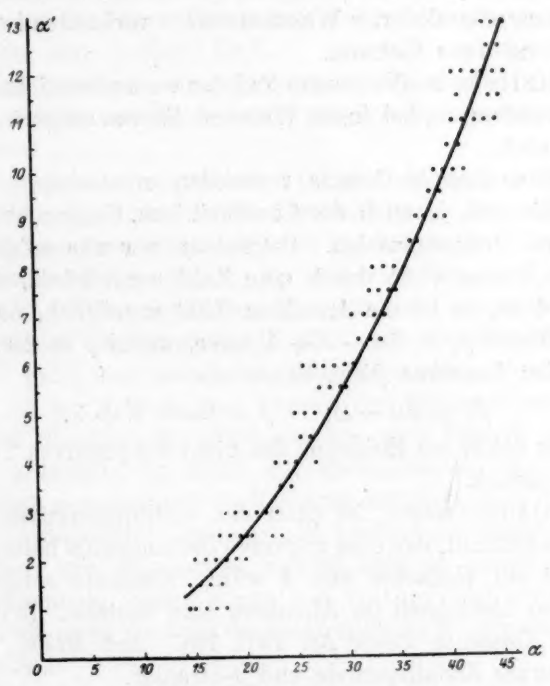


Fig. 3.

Die Zahl der Elektronen, die mit Heliumkernen nicht verbunden sind, welche wir mit $\beta_H$ bezeichnen, beträgt

$$\beta_H = H - 1 \tag{14a}$$

$$\beta - H = \beta_\alpha - 1 = 2\alpha' - 1.$$

Aus der Formel (5) erhalten wir, analog (12).

$$\alpha' - \frac{1}{2} = 2k\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Im zweiten Fall

$$\alpha' = n - \frac{Z+1}{2}$$

$$\beta_H = H + 1 \qquad (14b)$$
$$\beta - H = \beta_\alpha + 1 = 2\alpha' + 1.$$

Die Beziehung zwischen $\alpha'$ und $\alpha$ bekommt den Ausdruck:

$$\alpha' + \frac{1}{2} = 2k\left(\alpha - \frac{1}{2}\right)^2. \qquad (12b)$$

Die Formeln (14a) und (14b) zeigen, dass im ersten Fall in jedem Kern ein nichtneutralisierter Wasserstoffkern vorhanden ist, im zweiten Fall ein überzähliges Elektron.

Nach Meitner ist der zweite Fall der wahrscheinlichere, da radioaktive Umwandlungen, bei denen Wasserstoffkerne ausgestrahlt würden, unbekannt sind.

Es sind genügende Gründe vorhanden anzunehmen, dass beide Fälle möglich sind, je nach der Geradheit bzw. Ungeradheit der Atomgewichte und Ordnungszahlen. Betrachten wir alle möglichen Fälle.

Ist das Atomgewicht durch eine Zahl ausgedrückt, die ein vielfaches von 4 ist, so ist die Annahme (13a) unmöglich, da in diesem Falle $H = 0$ und $\beta_\alpha = 2n - Z + 1$ wäre, wobei $\beta = 2n - Z$ ist.

Unter der Annahme (13b), haben wir

$$\beta_\alpha = 2n - Z; \qquad \beta = 2n - Z + 1.$$

D. h., es bleibt ein Elektron, das nicht mit positiven Teilchen verbunden ist, zurück.

Wie Fajans[1]) zeigte, ist unter den nichtradioaktiven Elementen kein einziges bekannt, das eine ungerade Ordnungszahl hätte und dessen Atomgewicht ein vielfaches von 4 wäre. Elemente solcher Art mit ungebundenen Elektronen im Atomkern sind unstabil. In der Tat sind die einzigen Elemente dieser Art *ThC*, *ThC''* und $MsTh_2$, alle radioaktiv, mit kurzer Zerfallsperiode und $\beta$-Strahler.

Andererseits sind sehr wenig Elemente mit geradem Atomgewicht und ungerader Ordnungszahl bekannt. Für solche Elemente ist $H = 0$ oder $H = 2$; $\beta_H = 1$ oder $\beta_H = 3$. Unter den gewöhnlichen nichtradioaktiven Elementen gehören zu diesen nur $Li_6$, $B_{10}$, $N_{14}$, *Tl*. Wie die Rechnung zeigt, ist:

für $Li$: $n = 1$, $H = 2$, $\beta = 1$
„ $B$: $n = 2$, $H = 2$, $\beta = 1$
„ $N$: $n = 3$, $H = 2$, $\beta = 1$,

was der ersten Annahme (13a) entspricht (ein nichtneutralisiertes Proton).

[1]) Naturwissenschaften **10**, 617 (1922); Die Radioaktivität, 4. Aufl., S. 89–96 (1922).

Was das Thallium angeht, dessen Atomgewicht 204·0, d. h. ein vielfaches von 4 ist, bei der Ordnungszahl 81, so muss auf Grund der angeführten Betrachtungen angenommen werden, dass Thallium aus Isotopen besteht, wahrscheinlich aus zwei (wie die Elemente mit ungerader Ordnungszahl), deren Atomgewichte ungerade Zahlen sind. Von diesem Standpunkt aus, ist die experimentelle Erforschung der Isotopen des Thalliums (die bisher nicht ausgeführt wurden) von Interesse.

Von den radioaktiven Elementen gehören zu dieser Gruppe folgende: *Ac*, *Pa*, *Ra*, *C*, *RaE*, $UrX_2$.

Alle diese Elemente, mit Ausnahme des *Pa*, sind $\beta$-Strahler. Deshalb ist für sie die zweite Annahme möglich (ein ungebundenes Elektron im Kern).

Für Elemente mit ungeradem Atomgewicht und ungerader Ordnungszahl (die zahlreicher als die Elemente von voriger Gruppe sind) gilt unter der Annahme (13a): $H = 1$, $\beta_H = 0$ oder $H = 3$, $\beta_H = 2$; bei der Annahme (13b): $H = 1$, $\beta_H = 2$ oder $H = 3$, $\beta_H = 4$.

Da für die nichtradioaktiven Elemente mit ungerader Ordnungszahl und geradem Atomgewicht (*Li*, *B*, *C*) sich die erste Annahme verwirklicht, so kann man annehmen, dass sie auch hier am wahrscheinlichsten ist, d. h., dass in den Kernen der Elemente mit ungerader Ordnungszahl die Zahl der Protonen um eine Einheit die Zahl der Elektronen übertrifft, die nicht mit Heliumkernen verbunden sind. Vielleicht lässt sich dadurch die Tatsache erklären, dass die Kerne der Elemente von ungerader Ordnungszahl leichter der künstlichen Atomzertrümmerung mit Aussendung von *H*-Teilchen unterliegen (es sind die ersten Elemente, deren Kerne von Rutherford zerlegt wurden). In diesem Fall muss die Zahl der Elektronen im Kern solcher Elemente eine gerade sein.

Aus dem Gesagten folgt, dass am stabilsten die Kerne solcher Atome sind, in welchen alle Elektronen durch positive Teilchen neutralisiert sind (gerade Ordnungszahl). Es sind möglich aber seltener Atome, in deren Kernen die Zahl der Protonen um eine Einheit die Zahl der Elektronen übertrifft, die mit $\alpha$-Teilchen nicht verbunden sind; dabei ist die Zahl solcher Elektronen eine gerade (ungerade Ordnungszahl, ungerades Atomgewicht). Weniger stabil sind Atome, in denen die Zahl der Kernelektronen, die nicht mit $\alpha$-Teilchen verbunden sind, eine ungerade ist (ungerade Ordnungszahl, gerades Atomgewicht). Instabil sind Atome, in deren Kernen Elektronen vorkommen, die nicht mit positiven Teilchen verbunden sind (ungerade Ordnungszahl und Atomgewicht, ein vielfaches von 4).

**Zusammenfassung.**

Auf Grund einer empirisch aufgefundenen Beziehung zwischen Atomgewicht und Ordnungszahl der Elemente ist der Kernbau diskutiert worden und es sind Beziehungen zwischen den Zahlen einzelner Kernkomponenten ($\alpha$-Teilchen, Heliumatome, Protonen und Elektronen) abgeleitet worden. Aus Betrachtungen über die Stabilität der Atomkerne ist ein Vergleich der Zahlen der Protonen und Elektronen in Atomkernen von verschiedenen Elementen durchgeführt worden.

Kiew, Polytechnisches Institut.
Forschungskatheder der Physik.

# Über den Verlauf von Reaktionen zwischen einem gelösten Stoff und von ihm durchtränkten Kolloidteilchen.

Von

**Karl F. Herzfeld.**

(Eingegangen am 8. 1. 26.)

Im nachstehenden sollen die grundsätzlichen Überlegungen entwickelt werden, die sich auf den chemischen Umsatz zwischen kolloiden Teilchen und echt gelösten Stoffen beziehen. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Kolloidteilchen flüssig oder fest sind.

Die gleichen Überlegungen lassen sich auf solche Systeme übertragen, bei denen Kristallite oder amorphe Kolloidteilchen in ein Gerüst eingelagert sind. Sehr viele Naturstoffe sind so aufgebaut. So hat die Röntgenstrahluntersuchung einen solchen Aufbau vor allem bei Zellulose und dem Seidenfibroin nachgewiesen[1]). Da die Reaktionen dieser Körper mit echt gelösten Stoffen in neuerer Zeit häufig in quantitativer Richtung untersucht worden sind, regte Herr R. O. Herzog mich an, einmal prinzipiell die Gesetze für solche Reaktionen auseinanderzusetzen.

Es sei ein kolloiddisperses System vorgegeben, dessen Teilchen alle untereinander gleich gross sind. Dieses System reagiert mit einer echten Lösung, z. B. ein kolloidaler Farbstoff mit einem Elektrolyten. Die Frage, die jetzt behandelt werden soll, ist die, wann diese Reaktion so behandelt werden kann, als ob sie sich in einem gewöhnlichen homogenen System abspielte, und wann das System als mikroheterogenes behandelt werden muss, d. h. als ein solches, bei dem sich die Phasengrenzen bemerkbar machen. In bezug auf die Reaktionsordnung bedeutet das die Unterscheidung zwischen formal bimolekularen und annähernd monomolekularen Reaktionen. Zur Vereinfachung soll vorausgesetzt werden, dass man die Ordnung der wirklichen Reaktion

[1]) R. O. Herzog und W. Jancke, Zeitschr. f. Physik **3**, 196 (1920); R. O. Herzog, W. Jancke und M. Polanyi, Zeitschr. f. Physik **3**, 312 (1920); R. Brill, Ann. d. Chemie **434**, 204 (1923).

misst, d. h. dass diese so langsam vor sich geht, dass sie und nicht die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmend wirkt. Ferner soll vorderhand von Adsorption der gelösten Reaktionskomponenten an das Kolloidteilchen abgesehen werden.

## 1. Heterogene Reaktion.

Die Reaktion verläuft dann als heterogene, wenn in jeder Partikel (Mizell) eine scharfe Grenzlinie zwischen denjenigen räumlichen Teilen besteht, die noch nicht reagiert haben, und denjenigen, die vollständig reagiert haben. Beispiele für solchen Umsatz im Korn findet man leicht unter gewissen Pseudomorphosen in der mineralogischen Chemie.

Im Gleichgewicht ist hier bei gegebener Temperatur nur eine einzige Konzentration des molekulargelösten Stoffes möglich, unabhängig von der Menge des Kolloids, nämlich die Sättigungskonzentration bei gleichzeitiger Anwesenheit von unangegriffener und umgewandelter Kolloidsubstanz, genau so wie im Gleichgewicht $CaCO_3 = CaO + CO_2$ nur ein einziger Kohlensäuredruck auftritt. Erst wenn keine unangegriffene Substanz mehr da ist, kann man die Konzentration der überstehenden Lösung ändern.

Kinetisch ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der gelösten Substanz und der Oberfläche des einzelnen Mizells ist. Wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit ändert, hängt nun von der Form des Korns ab. Am einfachsten, nämlich praktisch unabhängig von dieser Mizellform, bleibt der Umsatz dann, wenn man von vornherein eine stöchiometrisch unzureichende Menge der reagierenden gelösten Substanz zugefügt hat. Dann hat nämlich bis zum Ende der Reaktion nur ein verhältnismässig kleiner Teil des Einzelkorns reagiert. In diesem Falle gleicht die Reaktion völlig einer monomolekularen. Hat man eine zureichende Menge gelöster Substanz, dann bleibt auch bei Blättchen die Oberfläche praktisch unverändert und die Reaktionsgleichung ist wieder monomolekular. Nähert sich die Mizellform der Kugel, dann wird die Oberfläche bei fortschreitender Reaktion immer kleiner, und es muss auch aus diesem Grunde die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen, also stärker als in einer monomolekularen Reaktion, die nur durch die Abnahme der Konzentration der gelösten Substanz bedingt ist. Im allgemeinen sind die Formeln sehr kompliziert. Nur bei Vorhandensein äquivalenter Mengen findet man die einfache Gleichung

$$\frac{1}{c^{2/3}} - \frac{1}{c_0^{2/3}} = 2k \left(\frac{36\pi N M^2}{\varrho^2}\right) t. \qquad (1)$$

Hierin ist $N$ die Zahl der Kolloidteilchen in der Volumeinheit, $\varrho$ ihre Dichte, $M$ das Molekulargewicht des Kolloidstoffes (so dass $\frac{4\pi r^3}{3} N \frac{\varrho}{M} = c$ ist), $k$ die Reaktionsgeschwindigkeit von 1 cm² Fläche für $c = 1$.

## 2. Homogene Reaktion.

Hierzu ist als Vorbedingung nötig, dass das Kolloidteilchen von dem Lösungsmittel vollständig durchtränkt, also dem homogen gelösten Agens an jeder Stelle zugänglich ist. Als homogene Reaktion ist sie dann gekennzeichnet, wenn die Moleküle, die reagiert haben, unregelmässig in der unangegriffenen Substanz verteilt sind und nicht zusammenhängende Partien bilden. In diesem Falle kann im Gleichgewicht eine beliebige Konzentration der gelösten Substanz vorhanden sein, ebenso wie über geschmolzenem Silber ein beliebiger Sauerstoffdruck im Gleichgewicht ist, da das gebildete Silberoxyd im geschmolzenen Silber gelöst ist, so wie hier die umgewandelte Substanz in der unangegriffenen in fester Lösung ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mindestens von der zweiten Ordnung, das letztere dann, wenn nur je ein Molekül des gelösten und des festen Stoffes reagiert.

$$\frac{dC_R}{dt} = k C_K C_L. \tag{2}$$

($C_R$ = Konzentration des Reaktionsprodukts,
$C_K$ = Konzentration des kolloid Gelösten,
$C_L$ = Konzentration des echt Gelösten.)

Reagiert dagegen z. B. ein Molekül der gelösten Substanz mit zwei Molekülen des kolloiden Stoffes auf einmal, so ergibt sich als Gleichung

$$\frac{dC_R}{dt} = k^1 C_K^2 C_L. \tag{3}$$

Hierbei macht es also einen Unterschied aus, ob das Molekül des kolloiden Körpers $K$[1]) und die Reaktionsgleichung $2K + L = K_2L$ oder ob das Molekül des festen Körpers $K_2$ und die Reaktionsgleichung $K_2 + L = K_2L$ heisst, obgleich das Reaktionsprodukt in beiden Fällen das gleiche ist. Es gilt nämlich im ersteren Falle Gleichung (3), im zweiten Falle Gleichung (2). Der Unterschied zwischen diesen beiden Fällen besteht darin, dass bei der einfachen Molekularformel $K$ be-

[1]) Unter $K$ ist nicht etwa das Kolloidteilchen, sondern das reagierende Molekül im Kolloidteilchen zu verstehen.

nachbarte Gruppen $K$ voneinander in bezug auf die Reaktion unabhängig sind, während bei der polymeren Form $K_2$ die zwei zu einem Molekül gehörigen Gruppen $K$ nur gleichzeitig reagieren können[1]).

### 3. Die Vorbedingungen

für das Auftreten der heterogenen und homogenen Reaktion lassen sich in folgender Weise kennzeichnen. Die heterogene Reaktion kommt dann zustande, wenn die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion eines bestimmten Moleküls im kolloiden Korn dadurch wesentlich vergrössert wird, dass ein Nachbarmolekül schon umgewandelt ist. Dann wird nämlich die Reaktion im wesentlichen dort erfolgen, wo schon umgewandelte Moleküle sitzen, d. h. es wird, von Keimen ausgehend, der Anteil, der reagiert hat, an den Grenzen weiterwachsen; dadurch bilden sich grosse, zusammenhängende Bereiche, in denen alles umgewandelt ist. Man wird das dann erwarten können, wenn die Kräfte zwischen gleichartigen (sei es schon umgewandelten, sei es noch unangegriffenen) Molekülen wesentlich höher sind als die Kräfte zwischen verschiedenartigen Molekülen, d. h. zwischen noch nicht angegriffenen und schon umgewandelten[2]). Ist dagegen die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Molekül des Kolloids mit der Lösung reagiert, unabhängig davon, ob die Nachbarn schon reagiert haben oder nicht, dann besteht kein Grund zur bevorzugten Bildung zusammenhängender, umgewandelter Bereiche, und es werden sich die umgewandelten Moleküle vollständig unregelmässig nach Zufallsgesetzen in der unangegriffenen Menge verteilen.

### 4. Störende Effekte.

Die im vorhergehenden besprochenen einfachen Verhältnisse können nun durch störende Einflüsse getrübt werden.

a) Teilchengrösse. Für Reaktionen, die an und für sich heterogen verlaufen, ist die Teilchengrösse gleichgültig. Bei Reaktionen, die bei kleinen Teilchen homogen verlaufen, kann aber bei grossen Teilchen

---

[1]) In diesem letzteren Falle ist also, wenn ein gelöstes Molekül $L$ auf eine reaktionsbereite Gruppe $K$ trifft, die zweite zur Reaktion nötige Gruppe $K$ immer vorhanden, da sie zum selben Molekül $K_2$ gehört. Bei der einfachen Molekularformel $K$ dagegen kommt es vor, dass ein Molekül $L$ auf eine reaktionsbereite Gruppe (Molekül) $K$ trifft, die Reaktion aber nicht eintreten kann, weil in der Umgebung kein zweites reaktionsbereites Molekül $K$ vorhanden ist.

[2]) Ein analoger Fall liegt bei der photochemischen Abscheidung von Silber aus $AgBr$ vor, die durch kolloidales, metallisches Silber sensibilisiert wird. Vgl. W. Frankenburg, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 273 (1923).

ein monomolekularer Charakter vorgetäuscht werden, weil hier die Diffusion der Lösung ins Innere eine wesentliche Rolle spielt, d. h. die Durchtränkung nicht mehr gut genug ist. Die Reaktion selbst wird wohl erst beeinflusst, wenn das Teilchen nur mehr wenige Moleküle Durchmesser dick ist.

b) Adsorption. Im allgemeinen wird an der Grenzfläche eines Teilchens die reagierende, gelöste Substanz adsorbiert werden. Bei einer heterogenen Reaktion sind wieder zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Es wird jedenfalls eine Adsorption an der äusseren Grenze des Teilchens stattfinden. Diese Adsorption wird aber nur für den allerersten Augenblick von Einfluss sein. Wenn dann die Grenze zwischen der umgewandelten und der unangegriffenen Substanz nach innen schreitet, so kommt es darauf an, ob auch an dieser Grenze Adsorption stattfindet, die mit dieser Grenze nach innen wandert. Findet das nicht statt, dann ist die äussere Adsorption, wie erwähnt, nur für den ersten Augenblick von Einfluss. Würde es stattfinden, dann werden die Verhältnisse ganz unübersichtlich.

Bei einer homogenen Reaktion ist die Adsorptionsschicht nur für die Umwandlung in der äussersten Molekülschicht von Bedeutung.

Spielen endlich elektrische Effekte mit, so lässt sich gar nichts mehr sagen.

## Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird auseinandergesetzt, von welchen Umständen grundsätzlich der Verlauf von Reaktionen zwischen Kolloidteilchen und echt gelösten Stoffen abhängt. Vor allem wird besprochen, woran man homogene und heterogene Reaktionen unterscheiden kann und wann jede von beiden zu erwarten ist.

# Bücherschau.

**Die Methoden der organischen Chemie.** Ein Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Herausgegeben von Prof. Dr. J. Houben. Dritte völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. I. Band. Mit 2 Tafeln und 581 Abbildungen. Georg Thieme, Leipzig 1925. Preis geh. 66 M., geb. 75 M.

In rascher Folge ist von dem rühmlichst bekannten Werke die dritte Auflage des ersten Bandes erschienen. Die organische Elementaranalyse ist darin von H. Simonis, ihre vereinfachte Form von M. Dennstadt behandelt, ihre Ausführung in der Berthelotschen Bombe von W. Glikin und O. Poppenberg. Ausführlich ist auch das Kapitel über organische Mikroanalyse von J. V. Dubsky. Das Kapitel Gasvolumetrische und gasanalytische Methoden stammt aus der Feder von A. Sonn, ebenso die Massanalyse. Schon diese Teile des Buches werden in vielen Fällen dem Physikochemiker bei seinen immer mehr auch Gebiete der organischen Chemie streifenden Untersuchungen sehr wertvolle Ratgeber in analytischen Fragen sein. Die Abschnitte über Erhitzen und Trocknen von W. Steinkopf, über Abkühlen, Fällen und Aussalzen von H. Bauer, über Rühren und Schütteln, Klären und Entfärben, Extrahieren und Ausschütteln von J. Herzog, Filtrieren, Auswaschen und Dekantieren von J. Houben, über Dialyse und Ultrafiltration von H. Rheinboldt, über Sublimieren von R. Kempf, über Druckgefässe, Autoklaven und Schiessröhren von K. H. Meyer, über Destillation von Ch. J. Hansen, über Darstellung und Reinigung von Gasen von J. Angerstein u. A., dürften auch dem Physikochemiker bei präparativen Zwecken manchen Nutzen geben.

Etwas näher den Leser dieser Zeitschrift angehend sind die Kapitel über Bestimmung des Schmelzpunkts von R. Kempf, das unter anderem auch die sehr mannigfachen Bedürfnisse der präparativen und technischen Praxis, wie z. B. bei hygroskopischen, explosiven, wachsartigen und anderen unscharf schmelzenden Stoffen behandelt. Ebenso ist das Kapitel Bestimmung des Siedepunkts von Ch. J. Hansen wohl hauptsächlich für die Bedürfnisse solcher Praxis zugeschnitten. In dem Kapitel über Bestimmung des spezifischen Gewichts von A. Byk hätten die nicht unerheblichen Fehlerquellen bei den Auftriebsmethoden, insbesondere des Aräometers, etwas mehr hervorgehoben werden können. In dem Abschnitt über Molekulargewichtsbestimmungen von Simonis findet sich auf S. 923 und 927 die sehr bedenkliche Anweisung, die molekulare Siedepunkts- und Gefrierpunktserniedrigung in einem Lösungsmittel durch Stoffe „bekannten" Molekulargewichts zu ermitteln, obwohl dem Verfasser bekannt sein dürfte, dass dies zu beträchtlichen Irrtümern führen kann. In dem Kapitel über Bestimmung der Löslichkeit von H. Rheinboldt wird zwar mit Recht geraten, das Sättigungsgleichgewicht von beiden Seiten erreichen zu lassen. Die Frage, ob wirklich Gleichgewicht eingetreten ist, ist aber bei den ebenfalls angegebenen Methoden von V. Meyer und T. J. Ward ganz ungenügend berücksichtigt, da Zeitangaben wie „zwei Stunden" bzw. „zehn Minuten" gänzlich willkürlich sind. Von H. Rheinboldt findet man ferner eine sachgemässe Übersicht über die Bestimmung organischer Molekülverbindungen mit Hilfe thermischer Analyse. Die von ihm vorgeschlagene „Taupunktskurve" sollte lieber „Auftaukurve" heissen, um die bekannten „Taupunkte" für Dampfkondensation davon zu unterscheiden. In dem Kapitel Kolorimetrie von H. Reddelien findet man eine wertvolle Übersicht

über die bisher gebräuchlichen Methoden, die von Halban eingeführte, ausgezeichnete Präzisionsmethode mit photoelektrischen Zellen hätte dabei vielleicht etwas ausführlichere Besprechung verdient. Beim sogenannten Baly-Rohr ist die Schichtdicke doch oft recht ungenau bestimmbar. In dem Kapitel Kristallisation von P. Bergell und H. Quade fehlen leider alle Literaturangaben, von denen wenigstens einige über Wachstum und Auflösung von Kristallen lehrreich wären. Die Kapitel Kristallographische Methoden des Altmeisters P. v. Groth, über Kalorimetrie organischer Verbindungen und über Reaktionswärmen von W. A. Roth sowie über Bestimmung der Wasserstoffionen mit Indikatoren von L. Michaelis entsprechen in ihrer Güte durchaus den anerkannten Namen ihrer Verfasser. Ebenso brauchbar sind die Abschnitte Bestimmung des Drehungsvermögens von H. Scheibler, Interferometrie von P. Hirsch. Erwähnt seien noch die Kapitel Brechungsindex und Fluoreszenz von A. Byk, sowie Messung der elektrischen Leitfähigkeit von K. Arndt. In letzterem Kapitel hätte vielleicht der Organiker darauf hingewiesen werden müssen, dass die zu beschaffenden Vergleichswiderstände für die Wechselstrommethode induktions- und kapazitätsfrei gewickelt sein sollten. Die Abschnitte Entflammungs- und Entzündungstemperatur und Bestimmung der Zähigkeit von Flüssigkeiten von H. Rheinboldt sind ebenfalls sachgemäss für die Bedürfnisse der organischen Praxis, insbesondere für die des Technikers, zugeschnitten, ebenso das Kapitel Erkennung des Farbstoffcharakters von F. Schneider. Der vorliegende stattliche Band enthält jedenfalls sehr viele brauchbare Angaben, um dem organischen Chemiker den Zugang zu physikalischen Methoden, die ihm immer unentbehrlicher werden, zu erleichtern. Das Buch wird in keiner Laboratoriumsbibliothek fehlen dürfen und auch den Physikochemiker über manche Bedürfnisse und Methoden der organischen und technischen Praxis unterrichten können. *Bredig.*

---

**Grundzüge der Chemie** mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Chemie und Technologie. Von Prof. Walther A. Roth. 265 Seiten mit 43 Abbildungen. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1925.

Der Name Walther Roth ist dem Chemiker gleichbedeutend mit dem Begriff höchster Genauigkeit: thermochemische Präzisionsmessung, Landolt-Börnsteinsche Tabellen! Wer danach glaubte, das vorliegende, für Anfänger bestimmte Lehrbuch müsste im Stile trockener Gelehrsamkeit gehalten sein, wird erstaunt sein, eine äusserst leicht lesbare, lebendige, anschauliche Darstellung, ein ganz persönlich geschriebenes Buch zu finden. Es ist entstanden aus Vorlesungen für Studierende des Maschinenfaches und bevorzugt daher die Gegenstände, die dem Gebiet des Ingenieurs naheliegen. Das Eisen, seine Darstellung, Struktur und Eigenschaften sind in einem vortrefflichen Abschnitt behandelt, der fast den fünften Teil des Werkes einnimmt. Dafür sind seltene, technisch unwichtige Elemente ganz weggelassen; unter ihnen befindet sich merkwürdigerweise das Antimon.

Was den physikalisch-chemischen Stoff betrifft, so bringt die Einleitung die Wärme- und stöchiometrischen Grundgesetze; es kann auffallen, dass Verfasser beim zweiten Hauptsatz auf die Anwendung der Mathematik verzichtet, in einem Buche, das doch für Techniker bestimmt ist. Die übrigen Lehren sind dem beschreibenden Teil eingefügt, die ganze Darstellung ist mit physikalisch-chemischem Geiste durchtränkt. Das periodische System ist etwas stiefmütterlich behandelt, es ist nur gegen Schluss in einer unvollständigen Tabelle wiedergegeben und liegt auch der Anordnung des Stoffes nicht zugrunde.

An eigentlich chemisch Technologischem bringt das Buch nicht so viel, wie man nach dem Titel erwarten könnte, dafür überall Hinweise auf die Bedeutung der Elemente im Haushalt der Natur und des Lebens, in Technik und Wirtschaft; geschichtliche und politische Ausblicke fehlen nicht. Eben diese Weite des Gesichtskreises gibt dem Buch seine Frische, seine anregende Kraft. Es ist ein Buch, wie es die Jugend verlangt und haben soll, vieler Freunde sicher, weit über den Kreis derer hinaus, denen es zunächst dienen soll. *A. Finkelstein.*

---

**Kalkfrage, Bodenreaktion und Pflanzenwachstum** von O. Arrhenius. 148 Seiten mit 40 Abbildungen und 1 Tafel. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. Preis brosch. M. 6.—, geb. M. 8.—.

Das Problem der Bodenreaktion hat in Deutschland bisher relativ wenig Beachtung gefunden. In Schweden allein werden jährlich an vielen tausend Böden $p_H$-Bestimmungen gemacht. Da ist das Erscheinen dieses trefflichen Buches sehr zu begrüssen, das in klarer, übersichtlicher Darstellung einen sicheren Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung gewährt. Der Verfasser bespricht zunächst das Wesen der Bodenreaktion. Dass darunter die aktuelle Wasserstoffionenkonzentration verstanden wird, ist für den Physikochemiker wohl selbstverständlich, während sich die Verfasser vieler bodenkundlich orientierten Arbeiten hierüber im unklaren sind und verschiedene „Aciditätsformen" unterscheiden. Dann wird der Einfluss von Klima, Vegetation und Düngemitteln auf die Bodenreaktion erörtert. Im nächsten Kapitel werden einige Angaben über die Titrationskurven und die Pufferwirkung der Böden gemacht. Den Hauptraum nimmt die Besprechung der Arbeiten über den Einfluss der Bodenreaktion auf das Pflanzenwachstum ein. Nach Arrhenius hat jede Pflanze bei einem oder bei zwei für die betreffende Spezies oder Sorte charakteristischen $p_H$-Werten ein Wachstumsoptimum. Es folgen die Hypothesen, die zur Erklärung dieser Erscheinungen aufgestellt sind, dann Abschnitte über den Einfluss der Reaktion auf das Wachstum der niederen Bodenorganismen, die Umsetzungen im Boden und die Ausnutzung der Pflanzennährstoffe. Hier vermisst der Referent die Berücksichtigung der Arbeiten von Prjanischnikow und anderen über den Einfluss der Bodenreaktion auf die Ausnutzung schwerlöslicher Phosphate, eine Frage, die für die landwirtschaftliche Praxis nicht ohne Bedeutung ist. Sodann wird die Nährwirkung und antagonistische Bedeutung des Kalkes besprochen und eine Übersicht über die elektrometrischen, kolorimetrischen und chemisch-analytischen Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und Kalkbedürftigkeit des Bodens gegeben. Schliesslich werden für die landwirtschaftliche Praxis Fruchtfolgen aufgestellt, die sich nach der Reaktion des Feldes richten. Eine umfangreiche Literaturzusammenstellung beschliesst das Buch. Der Schrift ist weiteste Verbreitung zu wünschen.
*U. Behrens.*

---

**Die festen Brennstoffe** von H. Winter, **die flüssigen Brennstoffe** von W. Münder in der Sammlung Lebende Bücher, Kösel und Pustet, München

ermitteln das allgemein Wissenswerte über diese Gebiete nach Art eines ausführlichen Artikels und einer Enzyklopädie. Die Bücher dürften den Studierenden wie den Technikern ein gutes Hilfsmittel sein. *v. Deines.*

---